

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2002年11月7日 (07.11.2002)

PCT

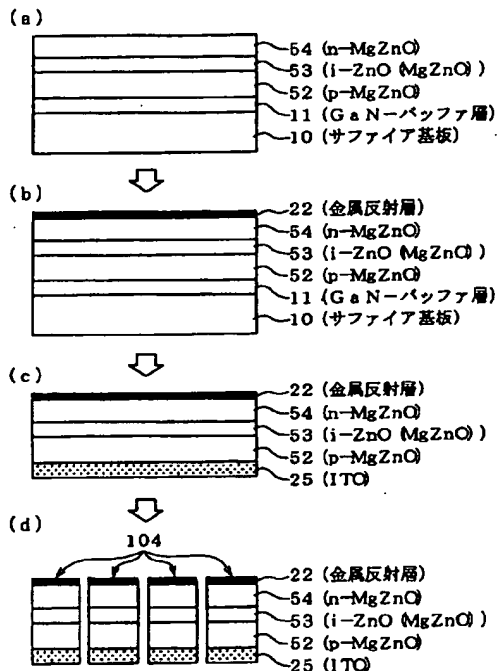
(10) 国際公開番号  
WO 02/089223 A1

- (51) 国際特許分類: H01L 33/00, 21/365, C23C 16/30 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 信越半導体株式会社 (SHIN-ETSU HANDOTAI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内1丁目4番2号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/04127
- (22) 国際出願日: 2002年4月25日 (25.04.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 石崎 順也 (ISHIZAKI, Jun-ya) [JP/JP]; 〒379-0196 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越半導体株式会社 半導体磯部研究所内 Gunma (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (74) 代理人: 菅原 正倫 (SUGAWARA, Seirin); 〒460-0008 愛知県名古屋市中区栄2丁目9番30号 栄山吉ビル Aichi (JP).
- (30) 優先権データ:  
特願2001-131376 2001年4月27日 (27.04.2001) JP  
特願2001-131328 2001年4月27日 (27.04.2001) JP  
特願2001-232608 2001年7月31日 (31.07.2001) JP  
特願2001-260742 2001年8月30日 (30.08.2001) JP (81) 指定国 (国内): AU, CA, CN, ID, IN, KR, NZ, US.

[続葉有]

(54) Title: PRODUCTION METHOD FOR LIGHT EMITTING ELEMENT ABSTRACT:

(54) 発明の名称: 発光素子の製造方法



11... (GaN-BUFFER LAYER)  
22... (METAL REFLECTION LAYER)  
10... (SAPPHIRE SUBSTRATE)

(57) Abstract: When p-type  $Mg_xZn_{1-x}O$  is grown by an organometallic vapor growth method, a  $Mg_xZn_{1-x}O$  layer is heat treated in an oxygen atmosphere during the growth and/or after the growth completion. In addition, the surface of a substrate to be grown and a material gas are irradiated with a ultraviolet ray when a semiconductor layer is vapor-grown. In addition, when a  $Mg_xZn_{1-x}O$  buffer layer having its c-axis oriented in a layer thickness direction is formed by an atomic layer epitaxy method, a metal mono-atomic layer is grown at first. In addition, a ZnO-based semiconductor active layer is formed by a semiconductor material mainly consisting of ZnO containing Se or Te. A light emitting element is formed by using these techniques.

[続葉有]



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

---

(57) 要約:

有機金属気相成長法により p 型  $Mg_{1-x}Zn_xO$  を成長させるにあたり、成長途中／又は成長完了後に当該 p 型  $Mg_{1-x}Zn_xO$  層を酸素雰囲気中で熱処理する。

また、半導体層を気相成長する際に被成長基板表面と原料ガスとに紫外線を照射する。

また、c 軸を層厚方向に配向した  $Mg_{1-x}Zn_xO$  パッファ層を原子層エピタキシ法により形成するにあたり、まず金属単原子層から成長を開始する。

また、 $ZnO$  系半導体活性層を、 $Se$  または  $Te$  を含む  $ZnO$  を主体とした半導体材料により形成する。

これらの技術を用いて発光素子を形成する。

## 1

## 明 細 書

## 発光素子の製造方法

## 技術分野

- 5 本発明は、半導体を用いた発光素子と、その製造方法とに関する。

## 背景技術

- 青色光領域の短波長発光を行なう高輝度発光素子が永らく要望されていたが、最近になってAlGaInN系材料を用いることにより、このような発光素子が実現
- 10 している。また、赤色ないし緑色の高輝度発光素子と組み合わせることにより、フルカラー発光装置や表示装置などへの応用を図ることも急速に進みつつある。しかしながら、AlGaInN系材料は比較的希少な金属であるGaとInとが主成分となるため、コストアップが避けがたい。また、成長温度が700～1000℃と高く、製造時に相当のエネルギーが消費されるのも大きな問題の一つである。これ
- 15 はコスト低減の観点においてはもちろん、省エネルギーや地球温暖化抑制に関する議論が喧しい昨今では、時流に逆行するという意味においても望ましくない。そこで、特開2001-44500号公報には、サファイア基板上に、より安価なZnO系化合物半導体層をヘテロエピタキシャル成長させた発光素子が提案されている。
- また、特開平11-168262号公報には、Zn及びMgの酸化物あるいはその
- 20 混晶から構成される発光層部を用いた二次元アレー面型発光装置が開示されている。
- また、海底光ファイバーケーブルの中継器などにおいて、高出力及び高耐久性を実現するために、結晶欠陥形成密度等のスペックが非常に厳しく設定されたInAlAsP/InGaAsP化合物半導体レーザーが使用されている。
- いずれのデバイスにおいても、発光層部をなす半導体層は、スパッタリングや分子線エピタキシ(MBE: Molecular Beam Epitaxy)あるいは有機金属気相成長法
- 25

(MOVPE: Metal Organic Vapour Phase Epitaxy) などの気相成長法により形成される。

ところで、Zn及びMgの酸化物層は酸素欠損を非常に生じやすいため、導電型が必然的にn型となり、導電性キャリアであるn型キャリア（電子）が少ない結晶を得ること自体が難しい問題がある。一方、上記公報に開示された電子デバイスを、Zn及びMgの酸化物層を用いて作成する際には導電型がp型である材料を得ることが不可欠である。しかし、上記の通り、該酸化物結晶は酸素空孔の存在により導電型がn型になる傾向があり、p型結晶や活性層に用いるノンドープの半絶縁性結晶を作成することは、従来、非常に困難であるとみなされていた。この場合、p型ドーパントを添加する方法が考えられるが、導電型がn型の材料にp型ドーパントを添加してp型化する場合、全てのn型キャリアを補償した上でさらに過剰なp型キャリアを発生させるために多量のドーパントを添加しなければならず、電気的特性の安定性や再現性あるいは均一性の点で課題が残る。

また、Zn及びMgの酸化物（以下、ZnO系酸化物あるいはMgZnO系酸化物という）以外の化合物半導体を用いた発光素子を気相成長法により製造する場合においても、前記したInAlAsP/InGaAsP化合物半導体レーザーなど、要求品質レベルの非常に高いデバイスにおいては、原料ガスの反応効率のばらつきに起因したわずかな結晶欠陥でも不良につながり、製品歩留まりが大幅に低下してしまう問題がある。

ZnO系酸化物は真空雰囲気中での気相成長により得られるが、バルク単結晶成長が困難であるため、サファイア等の異材質基板を用いたヘテロエピタキシャル成長を採用することになる。前述した結晶性の良好な発光層部を形成するために、基板と発光層部との間には適当なバッファ層を挿入する必要がある。前記特開2001-44500号公報では、このバッファ層（コンタクト層）を、後続の発光層とともにMBE (Molecular Beam Epitaxy) 法もしくはMOVPE (Metalorganic

Vapour Phase Epitaxy) 法により形成する内容が開示されている。

MBE法は成長雰囲気圧力が低いため、酸素欠損の発生を抑制することが容易でなく、発光素子を構成する上で不可欠なZnO系酸化物層の形成が非常に困難である。他方、MOVPE法を用いた気相成長法では、成長中の酸素分圧を自由に變化させることができるため、雰囲気圧力をある程度上昇させることで酸素離脱ひいては酸素欠損の発生を抑制できる。しかしながら、通常の連続成長型のMOVPE法では、原子の欠損や変位などの乱れが生じた場合、その乱れが修復されないまま次層以降の層成長が継続されてしまうので、発光層部の結晶品質を決めるバッファ層として必ずしも良質のものが得られず、結果的には発光効率のよい素子が得にくい問題があった。

さらに、上記ZnO系酸化物は、ZnO（酸化亜鉛）に対するMgO（酸化マグネシウム）の混晶比 $x$ の増加に伴い、バンドギャップエネルギーは増加する。そのため、通常、発光効率の向上を図るために、MgZnO型酸化物よりなるZnO系半導体発光素子をダブルヘテロ構造より組む場合、活性層に注入されるキャリアの閉じ込め効果をより機能させる観点から、活性層はZnOより構成されている。MgZnO型酸化物は、前述の通りMOVPE法もしくはMBE法により形成されるが、その形成過程においてMgZnO型酸化物の酸素欠損が顕著であるために、ZnOよりなる活性層の結晶性低下を招き、結果として、活性層より得られる発光波長の半値全幅が広がり、かつ発光強度が低下するため、目的とする特定波長の発光効率を抑制することとなる。

本発明の第一の課題は、ZnO系酸化物層を含んだ発光素子において、該p型酸化物層の成長を再現性よく安定的に行なうことができる発光素子の製造方法を提供することである。

第二の課題は、気相成長法により発光層部をなす半導体層を形成する際に、原料ガスの反応効率を飛躍的に高めることができ、ひいては、従来実現不能であった導

電型の半導体層や、結晶欠陥の少ない高品質の半導体層を容易に実現できる発光素子の製造方法を提供することである。

第三の課題は、ZnO系酸化物からなる高品質の発光層部が実現可能な発光素子の製造方法と、それにより製造可能な発光素子とを提供することである。

- 5 第四の課題は、ZnO系酸化物を用いた発光素子において、活性層を高品質にて確実に形成でき、ひいては高性能で安価な青色発光型の発光素子を提供することである。

#### 発明の開示

##### 10 (第一発明)

上記第一の課題を解決するためのものである。発光層部がp型 $Mg_x Zn_{1-x}O$ （ただし、 $0 \leq x \leq 1$ ）層を有する発光素子の製造方法において、

- 反応容器内に、有機金属ガス、酸素成分源ガス及びp型ドーパントガスとを供給することにより、有機金属気相成長法（MOVPE（Metal Organic Vapour Phase  
15 Epitaxy）法）によりp型 $Mg_x Zn_{1-x}O$ 層を成長させるとともに、該p型 $Mg_x Zn_{1-x}O$ 層の成長途中及び／又は成長完了後に、当該成長途中及び／又は成長完了後の $Mg_x Zn_{1-x}O$ 層を酸素含有雰囲気中にて熱処理することを特徴とする。

- 上記第一発明においては、有機金属気相成長法によりp型 $Mg_x Zn_{1-x}O$ 層を成長させる際に、その成長途中及び／又は成長完了後の $Mg_x Zn_{1-x}O$ 層を酸素含有  
20 雰囲気中にて熱処理する。これにより、酸素欠損が発生することを効果的に抑制でき、ひいてはn型キャリアが少ない結晶を容易に得ることができる。その結果、n型キャリアを補償するための過剰なp型ドーパントの添加が不要となり、ひいては電気的特性の安定性や再現性あるいは均一性に優れた、該p型 $Mg_x Zn_{1-x}O$ 層を含む発光素子を得ることができる。

- 25 なお、高輝度の発光素子を得るには、発光層部を、以下のようなダブルヘテロ構

造を有するものとして形成することが有効である。すなわち、n型クラッド層、活性層、及びp型 $Mg_xZn_{1-x}O$ （ただし、 $0 \leq x \leq 1$ ）層からなるp型クラッド層がこの順序にて積層された構造の発光層部を形成する。この場合の第一発明の発光素子の製造方法は、

- 5     n型クラッド層を成長するn型クラッド層成長工程と、  
      活性層を成長する活性層成長工程と、

      反応容器内に、有機金属ガス、酸素成分源ガス及びp型ドーパントガスとを供給することにより、有機金属気相成長法によりp型クラッド層を成長させるとともに、  
      該p型クラッド層の成長途中及び／又は成長完了後に、当該成長途中及び／又は成長完了後の層を酸素含有雰囲気中にて熱処理する工程を含むp型クラッド層成長工程と、

      を有することを特徴とする。該方法により、ダブルヘテロ構造特有の高い発光強度を示す素子を安定的に実現できる。

      なお、発光層部は、n型 $Mg_zZn_{1-z}O$ 層（ただし、 $0 \leq z \leq 1$ ）からなるn型クラッド層、 $Mg_yZn_{1-y}O$ 層（ただし、 $0 \leq y < 1$ 、 $x > y$ ）からなる活性層、  
15     及びp型 $Mg_xZn_{1-x}O$ （ただし、 $0 \leq x \leq 1$ ）層からなるp型クラッド層がこの順序にて積層された構造を有するものとして構成できる。この場合、n型クラッド層成長工程においては、反応容器内に、有機金属ガス及び酸素成分源ガスを供給することにより、有機金属気相成長法によりn型クラッド層を基板上に成長するようにする。また、活性層成長工程は、反応容器内に、有機金属ガス及び酸素成分源ガスを供給することにより、有機金属気相成長法により活性層を基板上に成長するとともに、該活性層の成長途中及び／又は成長完了後に、当該成長途中及び／又は成長完了後の層を酸素含有雰囲気中にて熱処理する工程を含むものとする。

      上記の方法によると、有機金属気相成長法により $Mg_yZn_{1-y}O$ 層からなる活性層、及びp型 $Mg_xZn_{1-x}O$ 層からなるp型クラッド層を成長する際に、その成長  
25

途中及び／又は成長完了後の層を酸素含有雰囲気中にて熱処理することにより、層中に酸素欠損が発生することを効果的に抑制でき、ひいてはn型キャリアが少ない結晶を容易に得ることができる。その結果、p型クラッド層については、p型キャリアを補償するための過剰なp型ドーパントの添加が不要となり、活性層について

5 はキャリア濃度が低く発光再結合効率の高い層を実現できる。また、発光層部をなす全ての層を安価なMg Zn O系の酸化物材料にて構成できるため、大幅なコスト削減も可能となる。他方、n型クラッド層の成長時には、上記の熱処理を行なわないことにより、酸素欠損をむしろ積極的に発生させるようにしている（なお、以下の説明において、Zn OのZnの一部をMgで置換した複合酸化物をMg Zn Oと

10 略記することがあるが、これは、Mg : Zn : O = 1 : 1 : 1であることを意味するものではない；以下、第2～第4発明においても同様）。

次に、p型Mg Zn O層あるいはMg Zn O活性層中の酸素欠損濃度は、10個/cm<sup>3</sup>以下に留めることが望ましい（0個/cm<sup>3</sup>となることを妨げない）。この場合、高周波スパッタリングや分子線エピタキシ（MBE（Molecular Beam Epitaxy））

15 は、成長雰囲気の圧力が10<sup>-4</sup>Torr～10<sup>-2</sup>Torr（1.3332×10<sup>-2</sup>Pa～1.3332Pa）と低いため、酸素欠損の発生を抑制することが非常に困難であり、p型Mg Zn O層の成長が事実上不可能であるが、MOVPE法を用いた気相成長法は、成長中の酸素分圧を自由に変化させることができるため、雰囲気圧力をある程度上昇させることで酸素離脱ひいては酸素欠損の発生を効果的に抑制

20 できる。

そして、酸素欠損発生を抑制するための熱処理を行なう際には、有機金属ガスの供給量を、層成長を優先させるときの供給量よりもなるべく減ずること、望ましくは供給を停止した状態にて行なうことが、層中への酸素欠損発生を抑制する観点においてさらに望ましい。また、熱処理時の酸素含有雰囲気は、酸素成分源ガス（M

25 OVPE法による層成長に使用するものである）を反応容器中に導入することによ



り成長すれば、層成長に用いる反応容器内にて熱処理も行なうことができるので能率的である。

熱処理は、層成長が完了した後に行なってもよいが、層成長途中で万一酸素欠損が形成された場合、完了後の熱処理では、層の奥深くに取り残された酸素欠損の除去が困難な場合もある。従って、層成長途中において熱処理を行なうこと、望ましくは、間欠的な層成長と酸素含有雰囲気中での熱処理とを繰り返して行なうことが、酸素欠損発生の一層の抑制を図る上で効果的である。この場合、熱処理の対象となる層の成長を、酸素成分源ガスの供給は連続的に継続しつつ、有機金属ガスの供給を断続的に停止させることにより行い、当該有機金属ガスの供給停止期間を熱処理の実施期間とすれば、上記の間欠的な層成長及び熱処理の繰り返しをより能率的に行なうことができる。

次に、p型MgZnO層あるいはMgZnO活性層に施す酸素欠損抑制のための熱処理は、MgZnOの解離酸素圧よりも酸素分圧が高い酸素含有雰囲気中にて行なう必要がある（O<sub>2</sub>以外の酸素含有分子も、含有される酸素をO<sub>2</sub>に換算して組み入れるものとする）。MgZnOの解離酸素圧よりも酸素分圧が低い雰囲気中では、MgZnOの分解が進行して酸素欠損発生を防止することが不可能となる。熱処理に使用する酸素含有雰囲気中の酸素分圧は、より望ましくは1 Torr（133.32 Pa）以上の圧力とする。また、酸素分圧の上限については特に制限はないが、熱処理設備の無意味な価格高騰を招かない範囲で適宜設定することが望ましい（例えば、反応容器内にて熱処理を行なう場合は、7600（1.013 MPa）Torr程度）。

（第二発明）

第二の課題を解決するための発光素子の製造方法である。基板を配置した反応容器内に原料ガスを導入し、該原料ガスの化学反応により生ずる半導体材料を基板の主表面上に堆積させることにより、発光層部をなす半導体層を気相成長させる工程

を有し、該半導体層を気相成長する際に、反応容器内に導入された原料ガスに紫外線を照射することを特徴とする。

上記第二発明によると、原料ガスから半導体材料を生成するための化学反応が紫外線照射により促進されるので、基板主表面上に半導体材料が堆積するときに、結晶欠陥等を生じにくくなり、結晶欠陥の少ない半導体層を容易に実現できる。

原料ガスが化学反応して半導体材料を生成する際には、原料ガスを含んだ反応系が反応活性な高エンタルピーの遷移状態に移行する必要がある。この遷移状態に移行するために必要なエネルギーを十分に与えなければ、未反応あるいは反応不完全な状態で形成中の層に吸着を起こす成分が増大し、結晶欠陥の発生につながる。該エネルギーは熱エネルギーの形で補うことが可能であるが、そのためには系の温度を上昇させなければならない。しかし、基板の温度が上昇しすぎると、結晶成長に寄与する半導体材料の付着率が損なわれ、却って結晶欠陥の多い層しか得られなくなってしまう問題がある。そこで、上記のように紫外線照射を併用することで、系の温度を極端に上昇させることなく、半導体材料の生成反応を完結するのに必要十分なエネルギーを確保でき、ひいては結晶欠陥の少ない半導体層の形成が可能となるのである。

この場合、基板の主表面に対向して紫外線光源を配置し、該紫外線光源により主表面に向けて紫外線を照射しつつ、該基板と紫外線光源との間に原料ガスを供給する方式を採用することができる。これにより、基板の主表面近傍において原料ガスによる半導体材料の生成反応を選択的に促進できる。基板に紫外線照射を行なうと、紫外線の光エネルギーが一旦基板側に吸収され、形成中の層の最表層部を光励起効果により高活性化することができる。つまり、高温で層成長を行なった場合と同様の高活性状態が、層の最表層部において局所的に実現する形となり、ひいては気相中での原料ガス成分の熱分解を抑制しつつ、層成長を効率よく進行させることが可能になるものと考えられる。

反応容器内の原料ガスあるいは基板に紫外線を照射する合理的な方法としては、反応容器の壁部のうち主表面に臨む部位を少なくとも透光性壁部として構成し、紫外線光源を反応容器の外に配置するとともに、該紫外線光源からの紫外線を、透光性壁部を介して主表面に向けて照射する方法を例示できる。これによると、紫外線  
5 光源を反応容器外に出すことができるので、光源自体には腐食や反応生成物堆積の影響が及ばなくなり、装置の長寿命化を図ることができる。

原料ガスの化学反応が層成長に関与するものであれば、どのような気相成長法を使用してもよいが、高品質の酸化物半導体あるいは化合物半導体を効率よく成長できる方法として、有機金属気相成長法（MOVPE法）を特に好ましく採用するこ  
10 とができる。なお、MOVPE法以外ではMBE法を採用することも可能であるが、以下に説明する酸化物半導体層を形成する手段としては、酸素欠損がより生じにくい気相成長法として、MOVPE法を採用することが有利である。

有機金属気相成長法を採用する場合、原料ガスとして有機金属ガスと酸素成分源ガスとを使用することにより、それら有機金属ガスと酸素成分源ガスとの化学反応  
15 により金属酸化物からなる半導体層を気相成長させることができる。酸化物半導体の場合、酸素成分源ガスが未反応あるいは反応不完全な状態で吸着した形で層に取り込まれると、該成分が離脱した後に酸素欠損が生ずる。この酸素欠損は電子をキャリアとして放出するので、形成される層を必然的にn型にしてしまうことになる。これは、発光層部の形成に不可欠なp型や絶縁性（ノンドープ）の層を形成したい  
20 場合には甚だ不都合となる。しかしながら、第二発明の採用により、酸素欠損の発生を効果的に抑制することができる。このような酸化物半導体層としては、 $Mg_x Zn_{1-x}O$ （ただし、 $0 \leq x \leq 1$ ）層を例示できる。該 $Mg_x Zn_{1-x}O$ 層を発光層部に用いることにより、青色光領域あるいは紫外線領域にて高輝度発光が可能な発光素子を容易に形成できる。

25 そして、第二発明の採用により、酸素欠損が発生することを効果的に抑制でき、

ひいてはn型キャリアが少ない結晶を容易に得ることができる。その結果、n型キャリアを補償するための過剰なp型ドーパントの添加が不要となり、ひいては電気的特性の安定性や再現性あるいは均一性に優れたp型 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 層を含む発光素子を得ることができる。

- 5     具体的には、発光層部は、n型 $\text{Mg}_z\text{Zn}_{1-z}\text{O}$ 層（ただし、 $0 \leq z \leq 1$ ）からなるn型クラッド層、 $\text{Mg}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ 層（ただし、 $0 \leq y < 1$ 、 $x > y$ ）からなる活性層、及びp型 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ （ただし、 $0 \leq x \leq 1$ ）層からなるp型クラッド層がこの順序にて積層されたダブルヘテロ構造を有するものとして構成できる。この場合、反応容器内に、有機金属ガス及び酸素成分源ガスを供給し、特に紫外線照射
- 10   を行なわないで層成長することにより、n型クラッド層は容易に成長できる。また、活性層は、反応容器内に、有機金属ガス及び酸素成分源ガスを供給しつつ紫外線照射を行なうことにより成長できる。さらに、p型クラッド層は、活性層と同様の工程においてさらにp型ドーパントガスを反応容器内に供給することにより形成できる。
- 15   第二発明においても、p型 $\text{MgZnO}$ 層あるいは $\text{MgZnO}$ 活性層中の酸素欠損濃度は、 $10 \text{ 個}/\text{cm}^3$ 以下に留めることが望ましく（ $0 \text{ 個}/\text{cm}^3$ となることを妨げない）、MOVPE法を用いた気相成長法が酸素欠損の発生を抑制する上で有効である。

- 20   なお、第二発明は、 $\text{MgZnO}$ 系酸化物を用いた発光素子以外の化合物半導体発光素子、例えば $\text{InAlAsP}/\text{InGaAsP}$ 化合物半導体発光素子（特にレーザー）にも適用可能である。

（第三発明）

第三の課題を解決するためのものであり、発光素子の製造方法及び発光素子を含む。該第三発明に係る発光素子の製造方法は、

- 25   発光層部が $\text{Mg}_a\text{Zn}_{1-a}\text{O}$ （ただし、 $0 \leq a \leq 1$ ）型酸化物からなる発光素子の

製造方法において、発光層部との接触側が少なくとも $Mg_aZn_{1-a}O$ 型酸化物層とされたバッファ層を基板上に成長し、該バッファ層上に発光層部を成長させるようにし、

前記 $Mg_aZn_{1-a}O$ 型酸化物は、 $c$ 軸方向に交互に積層される金属原子層と酸素原子層とからなるウルツ鉱型結晶構造を有するものであり、前記バッファ層を、前記ウルツ鉱型結晶構造の $c$ 軸を層厚方向に配向させたものとして成長するとともに、該バッファ層を成長する際に、原子層エピタキシ法を用いて前記基板上に前記金属原子層を金属単原子層として形成した後、残余の酸素原子層と金属原子層とを成長させることを特徴とする。

10     また、該第三発明に係る発光素子は、基板上に、 $Mg_aZn_{1-a}O$ （ただし、 $0 \leq a \leq 1$ ）型酸化物からなる発光層部が形成された発光素子であって、前記基板と前記発光層部との間に、前記発光層部との接触側が少なくとも $Mg_aZn_{1-a}O$ 型酸化物層とされたバッファ層を配置するとともに、

前記 $Mg_aZn_{1-a}O$ 型酸化物は、 $c$ 軸方向に交互に積層される金属原子層と酸素原子層とからなるウルツ鉱型結晶構造を有し、

前記バッファ層は、前記ウルツ鉱型結晶構造の $c$ 軸が層厚方向に配向されてなり、前記基板と接する1原子層部分が金属単原子層として形成され、さらに該単原子層に引き続く形で残余の酸素原子層と金属原子層とが交互に成長されたものであることを特徴とする。

20     上記第三発明によると、基板上に形成するバッファ層の、全体もしくは少なくとも発光層部との接触側を、発光層部と同様の成分系を有する $Mg_aZn_{1-a}O$ 型酸化物（ただし、混晶比 $a$ は発光層部と同じとは限らない：以下、混晶比 $a$ を省略して単に $MgZnO$ 型酸化物あるいは $MgZnO$ と記載する場合がある）にて構成する。バッファ層の接合界面側の部分と発光層部とが、基本的に同一の結晶構造（ウルツ

25     鉱型）を有し、かつ成分系も同一となるため、接合界面を挟んだ成分間の相互作用

による結晶構造の局所的な乱れが生じにくくなり、ひいては結晶性の良好な発光層部を実現するうえで有利となる。なお、バッファ層は、例えばその全体をMgZnO型酸化物にて構成することができる。このようにすると、バッファ層と発光層部との気相成長を同一設備内にて極めて簡便に行なうことが可能となる。

- 5     そして、第三発明の製造方法においては、バッファ層を成長する際には、特に、原子層エピタキシ（ALE：Atomic Layer Epitaxy）法により基板上に金属原子層を金属単原子層として形成した後、残余の酸素原子層と金属原子層とを成長させるようにする。ALE法を採用すると、最初の金属単原子層が完成すれば、金属原子層の形成を1原子層分で飽和させることができ（いわゆる自己停止機能）、層内に配
- 10    列した原子にも欠損や変位などの乱れを生じ難い。このように乱れの少ない金属原子層を、1原子層分完成させた後、後続の金属原子層と酸素原子層とを成長させることで、結晶性の極めて良好なバッファ層が得られ、当然、その上に成長させる発光層部も結晶性の良好なものとなるので、高性能の発光素子を実現する上で好都合となる。また、第三発明の発光素子においては、上記製法の採用によりバッファ層
- 15    が、ウルツ鉱型結晶構造のc軸が層厚方向に配向されてなり、基板と接する1原子層部分が金属単原子層として形成され、さらに該単原子層に引き続く形で残余の酸素原子層と金属原子層とが交互に成長されたものとなる。このような構造のバッファ層は結晶性がきわめて良好であり、結果的にその上に成長される発光層部も低欠陥で乱れが少なく、ひいては発光効率の良好なものが実現される。
- 20    上記ALE法は、基板を配置した反応容器内に有機金属ガス及び酸素成分源ガスを供給する、有機金属気相成長法（MOVPE（Metal Organic Vapour Phase Epitaxy）法）の形で実施することができる。具体的には、金属原子層の原料となる有機金属ガスのみを反応容器内に流通して、バッファ層を構成する最初の金属原子層を1原子層分で飽和するように形成し、金属単原子層とする。図16Aに示すように、有
- 25    機金属（MO）分子は、結合している有機基を分解・離脱させつつ、金属原子を基

板上に化学吸着させる。このとき、ALE法を採用すると、金属原子は、結合している有機基の一部を残留させた形で吸着し、図16Bに示すように、残留有機基を表面側に配向した形で金属原子層を形成する。1原子層が完成すれば、この配向した残留有機基が新たな金属原子の吸着を阻害するため、自己停止機能の発現が顕著  
5 となり、層内に配列した原子に欠損や変位などの乱れが極めて生じ難にくくなる。

MOVPE法では、成長中の酸素分圧を自由に変化させることができるため、雰囲気圧力をある程度上昇させることで酸素離脱ひいては酸素欠損の発生を効果的に抑制できる。その結果、発光素子には不可欠のp型 $Mg_xZn_{1-x}O$ 層、特に、酸素欠損濃度を $10\text{個}/\text{cm}^3$ 以下としたp型 $Mg_xZn_{1-x}O$ 層を実現できるようにな  
10 る。酸素欠損濃度は低ければ低いほどよい（つまり、 $0\text{個}/\text{cm}^3$ となることを妨げない）。

該MOVPE法を用いる場合、前記したバッファ層の全体を $MgZnO$ 型酸化物で構成しておけば、バッファ層と発光層部との成長を、同じ反応容器内にて、有機金属ガスと酸素成分源ガスとの比率調整を行なうのみで、一貫して行なうことがで  
15 きる。また、バッファ層の成長から発光層部の成長に切り替える際の容器内のパー  
ジも、バッファ層を $GaN$ 等の別材質とする場合と比較して、時間短縮ないし省略  
することが可能となる。

なお、第三発明においても、高輝度の発光素子を得るには発光層部を、以下のよ  
うなダブルヘテロ構造を有するものとして成長することが有効である。すなわち、  
20 バッファ層上に発光層部として、それぞれ $Mg_xZn_{1-x}O$ 型酸化物からなる第一導  
電型クラッド層（p型又はn型である）、活性層、及び第一導電型クラッド層とは異  
なる導電型を有する第二導電型クラッド層（n型又はp型である）がこの順序にて  
積層されたダブルヘテロ構造を有するものを成長させる。

（第四発明）

25 第四の課題を解決するための発光素子を提供する。該発光素子は、発光層部がダ

ブルヘテロ構造を有するとともに、活性層およびクラッド層よりなる前記ダブルヘテロ構造において、前記活性層は、II族元素をZnとし、VI族元素をOと、SeまたはTeとしたII-VI族化合物半導体より形成され、他方、前記クラッド層は、 $Mg_xZn_{1-x}O$ （ただし、 $0 \leq x \leq 1$ ）型酸化物より形成されてなることを特徴とする。

MgZnO型酸化物よりなるダブルヘテロ型ZnO系半導体発光素子において、ZnOより活性層を構成した場合、ZnOのバンドギャップエネルギーが3.25 eVであるため、発光色は紫色に近いものとなる。そこで、青色発光に適したバンドギャップエネルギーとするためには、ZnO活性層に対して不純物を添加し、不純物準位を形成させるか、ZnOよりバンドギャップエネルギーの低いZnOを主体とする混晶化合物半導体より活性層を構成する必要がある。

高発光効率の青色発光を得るためには、活性層の上記構成条件を備え、かつ活性層の結晶性を安定させる必要がある。ZnOを主体としたZnO系半導体よりなる活性層の結晶性を安定させるためには、例えばMOVPE法もしくはMBE法にて、ZnO系半導体をエピタキシャル成長させて活性層を積層させる際に、酸素欠損をいかに抑制するかが問題となる。

第四発明においては、活性層が、II族元素をZn（亜鉛）とし、VI族元素をO（酸素）と、Se（セレン）またはTe（テルル）としたII-VI族化合物半導体（上記ZnO系半導体）より形成されるので、酸素欠損したサイトに同族である、SeまたはTeを導入することが可能となる。また、導入されたSeもしくはTeが不純物として働いた場合は、Zn-Se対もしくは、Zn-Te対がZnOより深い準位に不純物準位を形成すると考えられるので、ZnO系半導体よりなる活性層より高効率な青色発光を可能とする。

また、ZnO系半導体より形成される活性層においては、酸素欠損したサイトに導入されるSeもしくはTeが不純物としてではなく、ZnOSeやZnOTeと



いったZnOとは異なる結晶構造が局所的に形成されることがある。ZnOSe結晶およびZnOTe結晶は、いずれもZnO結晶に比べてバンドギャップエネルギーを下げるができるため、より高効率な青色発光が可能な活性層が得られる。また、不純物準位を経由して発光させる場合は、不純物準位を形成するZn-Se  
5 対もしくはZn-Te対の生成に限度があり、その時点で発光効率の向上は飽和することになるが、ZnOSe結晶もしくはZnOTe結晶が形成するバンドを経由して発光させる場合、さらに発光効率の向上が可能となる。

第四発明の発光素子にて採用するダブルヘテロ構造は、上記したSeもしくはTeを含むZnO系半導体より形成される活性層を、該活性層よりバンドギャップエネルギーの大きな $Mg_xZn_{1-x}O$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 型酸化物より形成されるクラッド層で挟み込んだ構造とされる。 $Mg_xZn_{1-x}O$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 型酸化物は、MgO  
10 混晶比xの増加に伴い、バンドギャップエネルギーとともに絶縁性も大きくなる。そのため、MgO混晶比xが大きくなると、クラッド層に有効なキャリア数をドーピングすることが困難となり、特にZnOがノンドープでn型であるために、p型キャリアをドーピングする必要があるp型クラッド層では困難となる。しかしながら、従来、ZnOより活性層を形成していたのに対して、第四発明では、上述したようにZnOよりバンドギャップエネルギーが低い、SeもしくはTeを含むZnO系半導体より活性層は形成されるので、クラッド層を、ZnOもしくはMgO混晶比xを低く抑えた $Mg_xZn_{1-x}O$ 型酸化物より構成することが可能となる。結果、クラッド  
15 層に有効なキャリア数をドーピングすることを可能にするとともに、活性層に有効なキャリア数を注入することができ、ひいては発光効率の向上を可能とする。

活性層がZnOSe結晶もしくはZnOTe結晶よりなる場合、ZnOSe結晶もしくはZnOTe結晶は、Oに対するSe、Teの比率が大きくなるに従い、そのバンドギャップエネルギーは小さくなるので、活性層における発光波長は短くなる。青色発光に適したバンドギャップエネルギーは、2.52～3.15 eVの範  
25

囲であり、例えば、ZnOSe結晶におけるOとSeの比率を61:39とし、ZnOTe結晶におけるOとTeの比率を81:19とすることで、ともに青色発光に適した最大のバンドギャップエネルギー3.15 eVとすることができる。ZnOのバンドギャップエネルギーは、3.25 eVであるので、活性層におけるキャリア閉じ込め効果を抑制することなく、ZnOよりクラッド層を構成することが可能となる。このように、ZnOよりクラッド層を構成することで、クラッド層および活性層をZnO主体とすることができ、製造時における作業効率を高めることが可能になるばかりではなく、余分なMgを使用することがなくなりコスト削減に寄与することとなる。

- 10      また、上記した青色発光のみならず、活性層を構成するZnOSe結晶もしくはZnOTe結晶における、Oに対するSe、Teの比率を調整することにより、青色よりさらに長波長領域の青緑色もしくは緑色の発光に適したバンドギャップエネルギーとすることも可能である。この場合、活性層におけるバンドギャップエネルギーは、青色発光に適したバンドギャップエネルギーに比べ小さくなるので、クラッド層はZnOより構成することができる。

第四発明のZnO系半導体発光素子における活性層は、ZnOより形成される主層中に、ZnSeもしくはZnTeより形成される副層が、層厚方向に分散してなる多層構造とすることができる。

- 20      上述の通り、ZnO系半導体をエピタキシャル成長させて活性層を形成する場合、酸素欠損したサイトに同族であるSeもしくはTeを導入することにより、活性層の結晶性を高めることができる。また、活性層における発光波長を長波長側にシフトさせることができる。活性層は、例えば、SeもしくはTeを含むZnO系半導体よりなる単層として構成してもよいが、上記のような多層構造とすること、例えば、ZnOにて形成される主層中に、例えば、1分子層以下の領域幅で、ZnSe  
25      もしくはZnTeが副層として介挿された多層構造とすることにより、以下のよう

な効果を達成できる。すなわち、このように形成される副層は  $\delta$  ドーピング層として機能し、S e もしくは T e を層厚方向に局在化させることが可能となるので、酸素欠損したサイトに S e もしくは T e を導入させる効果を一層顕著にすることができる。その結果、最近接に位置する Z n との結合性が高められ、Z n—S e 対もしくは Z n—T e 対の形成、または Z n O S e 結晶もしくは Z n O T e 結晶の形成確率が高められることになる。さらに、酸素の欠損サイトに導入されない場合でも、Z n S e もしくは Z n T e といった異種結晶相が形成されることを抑制することで、非整合の異相界面や転位等による非発光中心の発生を抑えることが可能となる。また、副層を活性層の一分子層より小さい被膜率とした場合、S e もしくは T e が酸素欠損サイトに導入されず、不純物として析出することを抑制することができる。

上記した活性層中に介挿される副層の形成層数は、目的とするバンドギャップエネルギー、つまり活性層を形成する Z n O S e 結晶もしくは Z n O T e 結晶の O に対する S e、T e の比率により適宜選択されるので、特に限定されるものではないが、活性層より均一な発光を得るために、S e もしくは T e を導入することによる効果が活性層中で一様に生じるようになっていくことが当然望ましい。そのためには、層厚方向に分散形成、例えば周期的に形成することが望ましい。

以下、第一発明～第四発明に共通に付加可能な要件について説明する。

MOVPE 法による p 型 Mg Z n O 層あるいは Mg Z n O 活性層の成長は、10 Torr (1.3332 kPa) 以上の圧力を有した雰囲気中に行なうことにより、成膜中の酸素欠損発生をより効果的に抑制でき、良好な特性の p 型 Mg Z n O 層あるいは Mg Z n O 活性層を得ることができる。この場合、より望ましくは、酸素分圧 ( $O_2$  以外の酸素含有分子も、含有される酸素を  $O_2$  に換算して組み入れるものとする) を 10 Torr (1.3332 kPa) 以上とするのがよい。また、バッファ層の上に、n 型 Mg Z n O 層を形成し、その上に Mg Z n O 活性層及び p 型 Mg Z n O 層を成長する場合は、n 型 Mg Z n O 層に酸素欠損が生ずると、以降に成長

するMgZnO活性層及びp型MgZnO層にも乱れ等の影響を与えるので、n型MgZnO層も酸素欠損がなるべく生じないように成長することが望ましい。この場合、n型MgZnO層はn型ドーパントの添加により導電性をn型とする。他方、バッファ層の上にp型MgZnO層を形成し、その上にMgZnO活性層及びn型MgZnO層を形成する場合は、発光に寄与する層がn型MgZnO層上に形成されないことから、該n型MgZnO層は、酸素欠損の積極形成により導電性をn型とする方法も採用可能である。

Mg<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Oがp型となるためには、前述の通り、適当なp型ドーパントを添加する必要がある。このようなp型ドーパントとしては、N、Ga、Al、In、Li、Si、C、Seの一種又は2種以上を用いることができる。これらのうち、特にNを使用することが、良好なp型特性を得る上で有効である。また、金属元素ドーパントとしてはGa、Al、In及びLiの1種又は2種以上、特にGaを使用することが有効である。これらは、Nと共添加することにより、良好なp型特性をより確実に得ることができる。

なお、十分な発光特性を確保するには、p型Mg<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O層中のp型キャリア濃度が $1 \times 10^{16}$ 個/cm<sup>3</sup>以上 $8 \times 10^{18}$ 個/cm<sup>3</sup>以下となっているのがよい。p型キャリア濃度が $1 \times 10^{16}$ 個/cm<sup>3</sup>未満になると十分な発光輝度を得ることが困難となる場合がある。他方、p型キャリア濃度が $8 \times 10^{18}$ 個/cm<sup>3</sup>を超えると、活性層に注入されるp型キャリアの量が過剰となり、p型Mg<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O層への逆拡散や、あるいは障壁を乗り越えてn型クラッド層へ流入したりして発光に寄与しなくなるp型キャリアが増え、発光効率の低下につながる場合がある。また、n型Mg<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O層についても、同様の理由により、n型キャリア濃度が $1 \times 10^{16}$ 個/cm<sup>3</sup>以上 $8 \times 10^{18}$ 個/cm<sup>3</sup>以下となっているのがよい。

次に、基板の材質としては、例えば、酸化アルミニウム、酸化ガリウム、酸化マグネシウム、窒化ガリウム、窒化アルミニウム、シリコン、炭化シリコン、砒化ガ

リウム、インジウム・スズ複合酸化物あるいはガラス等を使用できる。また、本発明に特に好適な基板の態様としては、以下のようなものがある。すなわち、 $Mg_nZn_{1-n}O$ 型酸化物は、図2に示すように、 $c$ 軸方向に交互に積層される金属原子層と酸素原子層とからなるウルツ鉱型結晶構造を有し、その酸素原子が六方晶系原子配列をなす。従って、基板は、酸素原子が六方晶系原子配列をなすとともに、該六方晶系原子配列の $C$ 面（ $(0001)$ 面）を主表面とする酸化物単結晶基板とすることが、バッファ層との結晶整合性を良好なものとし、ひいては結晶性の良好な発光層部を得る上で有効である。この場合、バッファ層の全体を $Mg_nZn_{1-n}O$ 型酸化物層として、そのウルツ鉱型結晶構造の $c$ 軸を層厚方向に配向させる形で、酸化物単結晶基板の主表面に形成するようにする。このような酸化物単結晶基板として例えばコランダム型構造を有する酸化物があり、そのさらに具体的な例としてサファイア基板を例示できる。

図15に示すように、コランダム型構造を有する酸化物は、酸素（ $O$ ）原子の格子が六方晶系の原子配列を有し、その $c$ 軸方向に $O$ 原子（イオン）層と金属原子（イオン：図では $Al$ ）層とが交互に積層された構造を有する。この結晶構造においては、 $c$ 軸方向の両端に現われる原子層は必ず一方が $O$ 原子層面となり、他方が金属原子層面となる。このうち $O$ 原子層面は、格子定数の相違を除いて、ウルツ鉱型結晶構造の $O$ 原子層と同じ $O$ 原子配列を有する。そこで、このような結晶構造の酸化物単結晶基板の主表面に、ウルツ鉱型結晶構造を有する $Mg_nZn_{1-n}O$ 型酸化物のバッファ層を成長させる場合、バッファ層側の金属原子層を、基板側の $O$ 原子層面をなす主表面に積層させる形とすることで、より整合性の高い接合構造を得ることができるようになる。

なお、特開2001-44500号公報に開示されているように、サファイア基板の $A$ 面にバッファ層及び発光層部を成長することも可能であり、結晶成長面の平坦化に一定の効果がある。この場合、サファイア基板の $A$ 面には金属原子と酸素原

- 子とが混在しているため、特開 2 0 0 1 - 4 4 5 0 0 号公報に開示されているような通常の連続成長型MOVPE法を用いると、A面（(1 1 - 2 0) 面）上に酸素原子の吸着と亜鉛原子の吸着とが同時に生ずる確率が高くなる。その結果、c 軸配向にて成長させるバッファ層の積層に乱れが生じやすくなり、必ずしも良質のバッファ層ひいては発光層部が得られない場合がある。例えば、第三発明におけるようなALE法を用いれば、このようなA面上にも強制的に金属単原子層が形成されるので、良好な品質のバッファ層ひいては発光層部を再現性よく得ることが可能となる。

#### 図面の簡単な説明

- 10 図 1 は、p 型Mg Zn O層を含んだダブルヘテロ構造の発光層部を概念的に示す図。
- 図 2 は、Mg Zn Oの結晶構造を示す模式図。
- 図 3 は、Mg Zn O層の金属イオンと酸素イオンとの配列形態を示す模式図。
- 図 4 は、タイプ I 型バンドラインナップの接合構造を用いた発光素子のバンド模
- 15 式図。
- 図 5 A は、本発明の実施の形態 1 における、図 4 のタイプの発光素子の発光層部の成長工程を模式的に説明する図。
- 図 5 B は、図 5 A の反応容器の断面の模式図。
- 図 6 は、図 4 のタイプの発光素子の、製造工程の一例を示す説明図。
- 20 図 7 A は、本発明の実施の形態 1 に係る発光素子の製造方法の作用を説明する図。
- 図 7 B は、図 7 A に続く説明図。
- 図 7 C は、図 7 B に続く説明図。
- 図 8 A は、図 5 A の工程における有機金属ガスと酸素成分源ガスとの供給シーケンスの第一例を示す図。
- 25 図 8 B は、同じく第二例を示す図。

図 8 C は、同じく第三例を示す図。

図 8 D は、同じく第四例を示す図。

図 9 A は、同じく第五例を示す図。

図 9 B は、同じく第六例を示す図。

- 5 図 1 0 A は、タイプ I 型とタイプ II 型のバンドラインナップの接合構造を用いた発光素子のバンド模式図。

図 1 0 B は、同じく別の模式図。

図 1 1 A は、本発明の実施の形態 2 における、紫外線ランプを用いて発光層部を MOVPE 法により気相成長させる装置を模式的に説明する図。

- 10 図 1 1 B は、図 1 1 A の変化例を説明する図。

図 1 2 は、同じく、紫外線レーザービームを用いて発光層部を気相成長する方法を概念的に説明する図。

図 1 3 は、本発明の実施の形態 3 に係る発光素子の具体例を示す模式図。

図 1 4 A は、図 1 3 の発光素子の、製造工程の一例を示す説明図。

- 15 図 1 4 B は、図 1 4 A に続く工程図。

図 1 4 C は、図 1 4 B に続く工程図。

図 1 5 は、コランダム型結晶構造の模式図。

図 1 6 A は、本発明の実施の形態 3 に係る発光素子の製造方法の作用説明図。

図 1 6 B は、図 1 6 A に続く作用説明図。

- 20 図 1 6 C は、図 1 6 B に続く作用説明図。

図 1 6 D は、図 1 6 C に続く作用説明図。

図 1 7 は、図 1 4 A ～ C の工程における温度制御シーケンス及びガス供給シーケンスを例示する図。

- 25 図 1 8 A は、ALE 成長する金属単原子層を混合金属原子層とすることによる効果説明図。

図 18 B は、図 18 A に続く効果説明図。

図 18 C は、図 18 B に続く効果説明図。

図 19 A は、バッファ層を金属組成傾斜層とする例を示す模式図。

図 19 B は、図 19 A の金属組成傾斜層の説明図。

- 5 図 20 A は、本発明の実施の形態 4 に係る ZnO 系半導体発光素子の第一例を示す積層構造断面図。

図 20 B は、同じく第二例を示す積層構造断面図。

図 21 は、本発明の実施の形態 4 に係る ZnO 系半導体発光素子の、電極形成形態の一例を示す積層構造断面図。

- 10 図 22 は、図 4 とは別の電極形成形態の例を示す積層構造断面図。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施するための最良の形態を、図面を用いて説明する。

(実施の形態 1)

- 15 図 1 は、第一発明の対象となる発光素子の要部の積層構造を模式的に示すものであり、n 型クラッド層 34、活性層 33 及び p 型クラッド層 2 がこの順序にて積層された発光層部を有している。そして、p 型クラッド層 2 が p 型  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  層 ( $0 \leq x \leq 1$  : 以下、p 型  $\text{MgZnO}$  層 2 ともいう) として形成されている。該 p 型  $\text{MgZnO}$  層 2 には、p 型ドーパントとして、例えば N、Ga、Al、In、L
- 20 i の一種又は 2 種以上が微量含有されている。また、p 型キャリア濃度は前述の通り  $1 \times 10^{16}$  個/ $\text{cm}^3$  以上  $8 \times 10^{18}$  個/ $\text{cm}^3$  以下、例えば  $10^{17}$  個/ $\text{cm}^3 \sim 10^{18}$  個/ $\text{cm}^3$  程度の範囲で調整される。

図 2 は、 $\text{MgZnO}$  の結晶構造を示すもので、いわゆるウルツ鉱型構造を有する。

該構造では、酸素イオン充填面と金属イオン (Zn イオンまたは Mg イオン) 充填

- 25 面とが c 軸方向に交互に積層される形となっており、図 3 に示すように、p 型 Mg



ZnO層2はc軸が層厚方向に沿うように形成される。酸素イオンが欠落して空孔を生ずると酸素欠損となり、n型キャリアである電子を生ずる。従って、このような酸素欠損が多く形成されすぎると、n型キャリアが増加してp型導電性を示さなくなる。そこで、p型MgZnO層を成長する際には、酸素欠損の発生を如何に抑制するかが重要となる。

p型MgZnO層2はMOVPE法により成長される。MOVPE法の成長原理自体は公知である。この気相成長の際に前述したp型ドーパントの添加を行なう。そして、該気相成長によるp型MgZnO層2の成長途中及び／又は成長完了後において、該層を酸素含有雰囲気中にて熱処理することにより、酸素イオンの離脱が抑制され、酸素欠損の少ない良好なp型MgZnO層2が得られる。また、p型MgZnO層2の成長を、10 Torr (1.3332 kPa) 以上の雰囲気圧力下にて行なうことも、酸素欠損発生抑制を図る上で効果的である。

図1に戻り、活性層33は、要求される発光波長に応じて適宜のバンドギャップを有するものが使用される。例えば、可視光発光に使用するものは、波長400 nm～570 nmにて発光可能なバンドギャップエネルギー $E_g$  (3.10 eV～2.18 eV程度) を有するものを選択する。これは、紫から緑色までをカバーする発光波長帯であるが、特に青色発光に使用する場合は、波長450 nm～500 nmにて発光可能なバンドギャップエネルギー $E_g$  (2.76 eV～2.48 eV程度) を有するものを選択する。また、紫外線発光に使用するものは、波長280 nm～400 nmにて発光可能なバンドギャップエネルギー $E_g$  (4.43 eV～3.10 eV程度) を有するものを選択する。

例えば活性層33は、p型MgZnO層との間にタイプIのバンドラインナップを形成する半導体により形成することができる。このような活性層33は、例えば $Mg_yZn_{1-y}O$ 層 (ただし、 $0 \leq y < 1$ 、 $x > y$  : 以下、MgZnO活性層ともいう) として形成することができる。「活性層とp型MgZnO層との間にタイプIの

バンドラインナップが形成される」とは、図4に示すように、p型クラッド層（p型MgZnO層2）の伝導帯底及び価電子帯上端の各エネルギーレベル $E_{cp}$ 、 $E_{vp}$ と、活性層の伝導帯底及び価電子帯上端の各エネルギーレベル $E_{ci}$ 、 $E_{vi}$ との間に次のような大小関係が成立している接合構造をいう：

$$5 \quad E_{ci} < E_{cp} \quad \cdots (1)$$

$$E_{vi} > E_{vp} \quad \cdots (2)$$

- 該構造では、活性層33からn型クラッド層34への正孔の順拡散と、p型クラッド層2への電子（n型キャリア）の順拡散のいずれに関してもポテンシャル障壁が生ずる。そして、活性層33とn型クラッド層34との間に図4と同様のタイプI
- 10 型バンドラインナップが形成されるようn型クラッド層34の材質選択を行なえば、活性層の位置には、伝導帯底及び価電子帯上端の両方に井戸状のポテンシャル障壁が形成され、電子と正孔との双方に対して閉じ込め効果が高められる。その結果、キャリア再結合促進ひいては発光効率向上が一層顕著となる。n型クラッド層34の材質は、AlGaInなどでもよいが、n型 $Mg_z Zn_{1-z}O$ 層（ただし、 $0 \leq z \leq 1$ ：
- 15 以下、n型MgZnO層ともいう）を使用すれば、発光層部をなす全ての層がMgZnO系の酸化物材料にて構成できるため（以下、このような発光層部を「全酸化物型発光層部」という）、前記したGaやInなどの希少金属を使用する必要がなくなり（ドーパントを除く）、大幅なコスト削減が可能となる。ここで、n型MgZnO層34とp型MgZnO層の混晶比を等しくすれば、活性層両側のポテンシャル
- 20 障壁高さは等しくなる。なお、活性層33の厚さ $t$ は、活性層33内でのキャリア密度の低下を招かず、かつトンネル効果にて活性層33を通過するキャリアが増加し過ぎないように、例えば30nm～1000nmの値とする。

MgZnO活性層33において、混晶比 $y$ の値は、バンドギャップエネルギー $E_g$ を決める因子ともなる。例えば、波長280nm～400nmの紫外線発光を行

25 なわせる場合は $0 \leq y \leq 0.5$ の範囲にて選択する。また、形成されるポテンシ

ル障壁の高さは、発光ダイオードでは0.1 eV～0.3 eV程度、半導体レーザー光源では0.25 eV～0.5 eV程度とするのがよい。この値は、p型 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 層2、 $\text{Mg}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ 活性層33及びn型 $\text{Mg}_z\text{Zn}_{1-z}\text{O}$ 層34の各混晶比x、y、zの数値の選択により決定できる。

- 5     以下、上記全酸化物型発光層部を有した発光素子の製造工程の一例を説明する。まず、図6(a)に示すように、サファイア基板10上にGaNバッファ層11をエピタキシャル成長し、次いで、p型 $\text{MgZnO}$ 層52（層厚例えば50 nm）、 $\text{MgZnO}$ 活性層53（層厚例えば30 nm）及びn型 $\text{MgZnO}$ 層54（層厚例えば50 nm）をこの順序にて成長する（成長順序を逆転させてもよい）。これら各層の
- 10   エピタキシャル成長は、前述の通りMOVPE法にて成長できる。なお、本明細書においてMBEは、金属元素成分源と非金属元素成分源との両方を固体とする狭義のMBEに加え、金属元素成分源を有機金属とし非金属元素成分源を固体とするMOMBE（Metal Organic Molecular Beam Epitaxy）、金属元素成分源を固体とし非金属元素成分源を気体とするガスソースMBE、金属元素成分源を有機金属とし非
- 15   金属元素成分源を気体とする化学ビームエピタキシ（CBE（Chemical Beam Epitaxy））を概念として含む。

図5Aに示すように、MOVPE法により、p型 $\text{MgZnO}$ 層52、 $\text{MgZnO}$ 活性層53及びn型 $\text{MgZnO}$ 層54を全て同じ原料を用いて同一の反応容器内にて連続的に成長できる。この場合、GaNバッファ層（図5Aでは図示せず）との

20   反応性を低減し、格子整合性を高めるために、多少低めの温度、例えば300℃～400℃にて成長を行なうことが望ましい。なお、基板の加熱は、図5Bに示すように、基板を支持するサセプタ内に組み込まれたヒータにより行なう。

各層の主原料としては次のようなものを用いることができる：

- ・酸素成分源ガス：酸素ガスを用いることもできるが、酸化性化合物ガスの形で供
- 25   給することが、後述する有機金属との過度の反応を抑制する観点において望ましい。

具体的には、 $N_2O$ 、 $NO$ 、 $NO_2$ 、 $CO$ など。本実施形態では、 $N_2O$ （亜酸化窒素）を用いている。

・ $Zn$ 源（金属成分源）ガス：ジメチル亜鉛（ $DMZn$ ）、ジエチル亜鉛（ $DEZn$ ）など；

- 5 ・ $Mg$ 源（金属成分源）ガス：ビスシクロペンタジエニルマグネシウム（ $Cp_2Mg$ ）など。

また、 $p$ 型ドーパントガスとしては次のようなものを用いることができる；

・ $Li$ 源ガス：ノルマルブチルリチウムなど；

・ $Si$ 源ガス：モノシランなどのシリコン水素化物など；

- 10 ・ $C$ 源ガス：炭化水素（例えば $C$ を1つ以上含むアルキルなど）；

・ $Se$ 源ガス：セレン化水素など。

また、 $Al$ 、 $Ga$ 及び $In$ の1種又は2種以上は、 $N$ との共添加により良好な $p$ 型ドーパントとして機能させることができる。ドーパントガスとしては以下のよう  
なものを使用できる；

- 15 ・ $Al$ 源ガス；トリメチルアルミニウム（ $TMAI$ ）、トリエチルアルミニウム（ $TEAI$ ）など；

・ $Ga$ 源ガス；トリメチルガリウム（ $TMGa$ ）、トリエチルガリウム（ $TEGa$ ）  
など；

- 20 ・ $In$ 源ガス；トリメチルインジウム（ $TMIn$ ）、トリエチルインジウム（ $TEIn$ ）など。

$p$ 型ドーパントとして金属元素（ $Ga$ ）とともに $N$ が使用される場合、 $p$ 型 $MgZnO$ 層の気相成長を行なう際に、 $N$ 源となる気体を、 $Ga$ 源となる有機金属ガスとともに供給するようにする。例えば、本実施形態では、酸素成分源として使用する $N_2O$ が $N$ 源としても機能する形となる。

- 25 上記の各原料ガスをキャリアガス（例えば窒素ガス）により適当に希釈し、反応

容器内に供給する。なお、各層の混晶比の違いにより、層毎にMg源及びZn源となる有機金属ガスMOの流量比をマスフローコントローラMFC等により制御する。また、酸素成分源ガスであるN<sub>2</sub>O及びp型ドーパント源ガスの流量もマスフローコントローラMFCにより制御する。

- 5      n型MgZnO層54の成長に際しては酸素欠損を積極的に生じさせてn型とする方法を採用でき、MgZnO活性層53及びp型MgZnO層52を成長する場合よりも雰囲気圧力を下げる（例えば10 Torr（1.3332 kPa）未満とする）ことが有効である。また、n型ドーパントを別途導入する形で層成長を行なってもよい。あるいは、供給原料のII族とVI族との比（供給II/VI比）を
- 10    大きくしても良い。

また、MgZnO活性層53及びp型MgZnO層52を成長する際は、酸素欠損発生を抑制するために、以下のような特有の方法が採用される。すなわち、図5Aの2種（a）、（b）に示すように、層の成長を、酸素成分源ガス（N<sub>2</sub>O）の供給は連続的に継続しつつ、有機金属ガスの供給は断続的に停止させ、当該有機金属ガスの供給停止期間を、酸素欠損の発生抑制あるいは生じた酸素欠損の修復のための熱処理の実施期間に充当する。

15

酸素欠損は、層成長中における酸素の脱離により生ずるが、これを抑制するには、有機金属ガス中の金属イオン（ZnとMg）を、酸素成分源ガス中の酸素と十分に反応させることが重要である。酸素とZn及びMgとの結合エネルギーは大きいので、過不足なくお互いに反応した後では酸素は再脱離しにくくなる。しかし、反応が十分に進行しない中間状態では酸素の離脱は起こりやすいと考えられ、特に、前述のような低温での層成長を実施した場合は、こうした不完全反応に起因した酸素欠損が生じやすいと考えられる。

20

そこで、図7Aに示すように、酸素欠損が層内の奥深くに取り込まれないよう、極薄く層成長を行なった後、図7Bに示すように有機金属ガスの供給を停止させて、

25

酸素成分源ガス ( $N_2O$ ) のみを供給して熱処理を行なえば、未反応の酸素成分源ガスと有機金属ガスとの反応が促進され、酸素欠陥の形成が抑制される。また、仮に酸素欠損が形成されても、酸素成分源ガス中の酸素が分解・吸着し、酸素欠損が修復される効果も期待できる。そして、これらの効果が十分達成されるのに必要十分な時間の熱処理が完了すれば、図 7 C に示すように有機金属ガスの供給を再開し、さらに層成長を行なう。以下、これらの繰り返しとなる。図 8 A には、有機金属 (MO) ガスと、酸素成分源ガスとの供給シーケンスの例を示している。また、Mg ZnO 活性層 5 3 と p 型 Mg ZnO 層 5 2 とでは、ドーパントガスの供給を前者において行わず、後者において行なう点を除けば、基本的には同じ処理にて成長が行なわれる。

この場合、酸素成分源ガスの分解や、吸着した酸素の酸素欠損補修のための再配列、さらには既に層に取り込まれている金属イオンと結合反応を促すために、熱処理時の層表面は、層成長温度より  $100^\circ\text{C}$  以上高く、酸化物の融点以下（本実施形態では  $700^\circ\text{C}$ ）の温度に保持されている必要がある。層成長温度より  $100^\circ\text{C}$  未満では、酸素欠損抑制効果が不十分となる。また、酸化物の融点を越えた温度の採用が無意味であることは自明である。なお、熱処理温度は層成長時の基板温度よりも高く設定されるので、基板加熱用のヒータとは別に設けられた熱処理用の専用ヒータを設けておくことと便利である。図 5 A では、そのようなヒータとして赤外線ランプを使用している。

なお、新たな層成長部分に酸素欠損が形成されたとき、これになるべく塞がれてしまわないうちに熱処理を行なうことが、酸素欠損の修復をより温和な条件でスムーズに行なう上で有利となる。そのためには、断続的（間欠的）に行なう層成長の単位を、1 原子層（ここでは、隣接する酸素イオン充填層と金属イオン充填層とを一組として、1 原子層を構成するものとみなす）前後に設定することが有効である。従って、有機金属ガスの導入時間  $s$  は、該 1 原子層の成長に必要なガス導入量が得

られるように設定する。

なお、有機金属ガスの導入時間  $s$  は、0.5 原子層以上 2 原子層未満の範囲内であれば、図 9 A に示すように、1 原子層丁度を成長するための導入時間  $s$  よりも長い時間  $s'$  を採用したり、あるいは図 9 B に示すように短い時間  $s''$  を採用したり  
5 することもできる。有機金属ガスの導入時間  $s$  が 0.5 原子層相当時間以下になると製造能率の低下を招き、2 原子層相当時間以上になると、酸素欠損の発生抑制のための熱処理時間が長くなりすぎ、断続的に層成長を行なうことの利点が少なくなる。なお、有機金属ガスの導入時間  $s$  は、金属原子に対して酸素原子が反応し、結晶格子のひずみが緩和する時間を見込んで設定することが望ましい。

10 他方、熱処理期間の時間であるが、金属原子と酸素原子との反応自体は短時間で完了するが、均一に反応を起こさせるためには、有機金属ガスを反応容器からパージアウトするための時間が事実上必要である（このパージアウト時も含めて、熱処理期間との切替時には、有機金属ガスの流量は時間とともに変化する過渡期間が必ず生ずるが、図 8 A～C 及び図 9 A, B においては、この過渡期間を省略して描い  
15 ている）。例えば、図 5 B に示すように反応容器のガス流通断面積を  $20 \text{ cm}^2$ 、総ガス量を  $50 \text{ リットル/分}$ （標準状態換算値）、基板を含む加熱部分のガス流方向の長さが  $5.0 \text{ cm}$  のとき、最低必要なパージ時間は  $0.002 \text{ 秒}$  となる。ただ、ガスシーケンサの信号入出力サイクルを精度良く  $0.1 \text{ 秒}$  未満に保つことは技術上困難である他、反応容器の内壁付近及び基板を含む加熱部分はよどみ層になっている  
20 ため流速が遅くなっており、 $0.002 \text{ 秒}$  のパージ時間では不十分である。そこで、機械的な精度も含めて  $1 \text{ 秒}$  以上の有機金属導入中断時間を設定することが望ましい。熱処理の具体的な条件として、例えば窒素流量  $10 \text{ リットル/分}$ （標準状態換算）、 $\text{N}_2\text{O}$  流量  $1 \text{ リットル/分}$ （標準状態換算）、層表面温度  $700^\circ\text{C}$ 、圧力  $760 \text{ Torr}$ （ $101.3 \text{ kPa}$ ）、1 サイクルの保持時間が  $5 \sim 15 \text{ 秒}$  間である。

25 なお、図 8 B に示すように、熱処理期間において有機金属ガスの供給を完全に停

止せず、酸素欠損抑制効果が大きく損なわれない範囲で少量の有機金属ガスの供給を継続するようにしてもよい。また、熱処理期間においては酸素欠損抑制及び修復に必要な酸素が供給されるだけで十分なので、図 8 C に示すように、酸素成分源ガスの供給量を層成長期間より少なく設定することも可能である。また、図 8 A のように、有機金属ガスの供給をステップ状に変化させるのではなく、図 8 D に示すように、供給量を漸減／漸増させる方式を採用することもできる。

次に、有機金属ガスの導入により層の成長を行なう際は、反応容器内の圧力を 1 0 T o r r ( 1 . 3 3 3 2 k P a ) 以上に保持することが有効である。これにより酸素の離脱が一層抑制され、酸素欠損の少ない M g Z n O 層を成長することができ  
10 る。特に酸素成分源として N<sub>2</sub>O を使用する場合、上記の圧力設定により N<sub>2</sub>O の解離が急激に進行することが防止され、酸素欠損の発生をより効果的に抑制することが可能となる。雰囲気圧力は高ければ高いほど酸素離脱抑制効果は高められるが、7 6 0 T o r r ( 1 気圧、1 0 1 . 3 k P a ) 程度までの圧力でも効果は十分顕著である。例えば、7 6 0 T o r r ( 1 0 1 . 3 k P a ) 以下であれば、反応容器内  
15 が常圧又は減圧となるので容器シール構造が比較的簡略なもので済む利点がある。他方、7 6 0 T o r r ( 1 0 1 . 3 k P a ) を超える圧力を採用する場合は、容器内が加圧となるので内部の気体が漏れ出さないようにやや強固なシール構造を、また、圧力が相当高い場合には耐圧構造等を考慮する必要があるが、酸素離脱抑制効果は一層顕著となる。この場合、圧力の上限は、装置コストと達成できる酸素離脱抑制効  
20 果との兼ね合いにより適当な値に定めるべきである(例えば、7 6 0 0 T o r r ( 1 0 気圧、1 . 0 1 3 M P a ) 程度)。

このようにして発光層部の成長が終了すれば、図 6 ( b ) に示すように n 型 M g Z n O 層 5 4 上に金属反射層 2 2 を形成し、図 6 ( c ) に示すようにサファイア基板 1 0 を剥離した後、p 型 M g Z n O 層 5 2 側に透明導電材料層 2 5 (例えば I T  
25 O 膜) を形成する。その後、図 6 ( d ) に示すように、ダイシングすれば発光素子



104が得られる。なお、サファイア基板などの成長基板を剥離せず、そのまま素子の一部として流用することも可能である。

なお、MgZnO活性層53及びp型MgZnO層52の酸素欠損抑制のための熱処理は、層成長後に一括して行なうこともできる。この場合、この熱処理を、反応  
5 容器とは別の熱処理専用炉に移送して行なうこともできる。また、熱処理は、MgZnO活性層53及びp型MgZnO層52の各層を成長する毎に、その都度行なうことが望ましい。また、層内に取り込まれた酸素欠損の修復を行なうため、断続的に層成長と熱処理とを繰り返す場合と比較して多少高温での熱処理を行なうことが望ましい。熱処理の具体的な条件として、例えば窒素流量10リットル/分（標準状態換算）、N<sub>2</sub>O流量1リットル/分（標準状態換算）、層表面温度800℃、圧  
10 力760Torr（101.3kPa）で処理時間30分間である。

また、図1において、活性層33は、p型MgZnO層2との間にタイプIIのバンドラインナップを形成する半導体により形成することもできる。このような活性層33としては、例えばInGaN層（以下、InGaN活性層という）を用いる  
15 ことができる。ここで、「活性層とp型Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O層との間にタイプIIのバンドラインナップが形成される」とは、図10Aに示すように、p型クラッド層（p型Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O層2）の伝導帯底及び価電子帯上端の各エネルギーレベルE<sub>cp</sub>、E<sub>vp</sub>と、活性層の伝導帯底及び価電子帯上端の各エネルギーレベルE<sub>ci</sub>、E<sub>vi</sub>との間に次のような大小関係が成立している接合構造をいう：

$$20 \quad E_{ci} > E_{cp} \quad \cdots (3)$$

$$E_{vi} > E_{vp} \quad \cdots (4)$$

該構造においては、活性層からp型クラッド層への電子（n型キャリア）の順拡散に関しては特に障壁を生じないが、活性層からp型クラッド層への正孔（p型キャリア）の逆拡散については比較的高いポテンシャル障壁が形成されるので、活性  
25 層におけるキャリア再結合が促進され、高い発光効率を実現することができる。な

お、InNの混晶比を $\alpha$ として $\text{In}_\alpha\text{Ga}_{1-\alpha}\text{N}$ と表したとき、青色可視光発光を狙う場合は $0.34 \leq \alpha \leq 0.47$ とするのがよく、紫外線発光を狙う場合は $0 \leq \alpha \leq 0.19$ とするのがよい。

この場合、n型クラッド層34としては、活性層との間でタイプIのバンドラインナップを形成する半導体を使用することが望ましい。このようなn型クラッド層34としては、n型AlGa<sub>β</sub>N ( $\text{Al}_\beta\text{Ga}_{1-\beta}\text{N}$ )層を用いることができる。「n型クラッド層と活性層との間にタイプIのバンドラインナップが形成される」とは、図10Aに示すように、活性層の伝導帯底及び価電子帯上端の各エネルギーレベル $E_{ci}$ 、 $E_{vi}$ と、n型クラッド層（n型AlGa<sub>β</sub>N層4）の伝導帯底及び価電子帯上端の各エネルギーレベル $E_{cn}$ 、 $E_{vn}$ との間に次のような大小関係が成立している接合構造をいう：

$$E_{ci} < E_{cn} \quad \cdots (5)$$

$$E_{vi} > E_{vn} \quad \cdots (6)$$

これにより、n型クラッド層から活性層への電子の逆拡散に対して比較的高い障壁を生じるとともに、価電子帯上端には活性層の位置に井戸状のポテンシャル障壁が形成されるので、正孔に対する閉じ込め効果が高められる。これは、いずれも活性層におけるキャリア再結合促進ひいては発光効率向上に寄与する。

図10Aの構造において、活性層からp型クラッド層への正孔逆拡散の抑制効果は、価電子帯上端におけるエネルギー障壁高さ( $E_{vi} - E_{vp}$ )を大きくすることにより高められる。そのためには、p型クラッド層を構成するp型 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 層2のMgO混晶比、すなわちxの値を増加させることが有効である。混晶比xは、必要とされる電流密度に応じて、キャリアのp型クラッド層への過剰な溢れ出しが生じないように定められる。例えば活性層33をInGa<sub>β</sub>N層とする場合、混晶比xは、発光ダイオードでは0.05～0.2程度、半導体レーザー光源では0.1～0.4程度とするのがよい。

一方、伝導帯底は活性層から p 型クラッド層に向けて階段状に下がっているため、活性層中での発光再結合に寄与しなかった電子はキャリア濃度の高い p 型クラッド層に流れ込むので、オージェ再結合等により発光にはもはや寄与しなくなる。従って、発光効率を高めるためには、p 型クラッド層に流入する前になるべく多くの電子が正孔と再結合することが必要である。そのためには、活性層の厚さ  $t$  を一定以上（例えば 30 nm 以上）に大きくすることが有効である。図 10 B に示すように、活性層の厚さ  $t$  が小さすぎると、p 型クラッド層に流れ込んで発光に寄与しなくなる電子が増大し、発光効率の低下を招くことにつながる。他方、活性層の厚さ  $t$  を必要以上に大きくすることは、活性層内でのキャリア密度の低下を招くので、発光効率が却って低下することにつながる。例えば 2  $\mu$  m 以下の値とする。

また、図 10 A においては、InGa<sub>N</sub> 活性層を用いた場合のように、 $E_{cp} > E_{vi}$  となっていること、つまり p 型クラッド層と活性層との間で禁止帯がオーバーラップしていることが、接合界面での非発光再結合を抑制する上で有利である。

（実施の形態 2）

以下、第二発明の実施の形態について説明する。該第二発明が適用可能な発光素子の要部は、実施の形態 1 と同様であるので、詳細な説明は省略する（図 1 ～ 図 4、及び図 10 A, B 参照）。図 6 (a) に示すように、ここでもサファイア基板 10 上に GaN バッファ層 11 をエピタキシャル成長し、次いで、p 型 MgZnO 層 52（層厚例えば 50 nm）、MgZnO 活性層 53（層厚例えば 30 nm）及び n 型 MgZnO 層 54（層厚例えば 50 nm）をこの順序にて成長する（成長順序を逆転させてもよい）。本実施形態においても、これら各層のエピタキシャル成長を、実施の形態 1 と同様の MOVPE 法にて成長できるが、その相違点は以下の通りである。すなわち、MgZnO 活性層 53 及び p 型 MgZnO 層 52 を成長する際に、酸素欠損発生を抑制するために、基板の主表面に対向して紫外線光源としての紫外線ランプ（例えばエキシマ紫外線ランプ）を配置し、該紫外線ランプにより基板の主表

面に向けて紫外線を照射しつつ、該基板と紫外線光源との間に原料ガスを供給する。

図11A, Bは、紫外線ランプを用いて発光層部をMOVPE法により気相成長させる装置を示すものである。図5Aに示すように、MOVPE法により、p型MgZnO層、MgZnO活性層及びn型MgZnO層を全て同じ原料を用いて同一の反応容器内にて連続的に成長できる。この場合、GaNバッファ層との反応性を低減し、格子整合性を高めるために、多少低めの温度、例えば300℃～400℃にて成長を行なうことが望ましい。なお、基板の加熱は、基板を支持するサセプタ内に組み込まれたヒータにより行なう。

反応容器の壁部は例えば石英ガラス等で構成された透光性壁部とされており、紫外線ランプは反応容器の外に配置して、該透光性壁部を介して基板に向けての紫外線照射を行なうようにする。紫外線ランプは、例えば紫外線の波長が172nm程度であり、 $N_2O$ と有機金属ガスとの各流量がそれぞれ100cm<sup>3</sup>/分～1000cm<sup>3</sup>/分及び10cm<sup>3</sup>/分～100cm<sup>3</sup>/分（いずれも標準状態換算）のとき、出力を8mW/cm<sup>2</sup>程度のものを採用する。

基板に紫外線照射を行なうと、紫外線の光エネルギーが一旦基板側に吸収され、形成中の層の最表層部が光励起効果により高活性化すると推定される。つまり、高温で層成長を行なった場合と同様の高活性化状態が、層の最表層部において局所的に実現する形となる。また、紫外線の照射により、原料ガスも部分的に、高エネルギー遷移状態（ラジカル等）に移行する。その結果、活性化した層最表層部近傍では、原料ガスである有機金属ガスと酸素成分源ガス（ $N_2O$ ）とが、未反応成分等を生ずることなく過不足なく反応し、酸素欠損の少ない層成長が促される。

有機金属ガスと酸素成分源ガスとのラジカルはおおむね不安定であり、両成分のラジカルが反応可能な距離にまで接近する状態が長時間実現しない場合は、各々別の分解生成物に移行して、酸化物形成反応には寄与しなくなる。このような分解反応は、反応系の温度が高くなるほど進行しやすくなるが、例えば基板温度を前記し

たような400℃以下の比較的低温に留めることで、ある程度抑制することができる。そして、基板主表面近傍では紫外線照射の効果により、反応活性を高めることができるから、種々の要因により基板温度をそれほど高くできない場合でも、酸素欠損の少ない酸化物半導体層を容易に形成することができる。

- 5 他方、層成長に寄与する酸化物形成反応の確率は、形成中の層の表面近傍に形成される境界層（物質移動が拡散に支配される：よどみ層ともいう）にて高くなり、境界層外のガス流速の大きい領域では低くなる。従って、反応容器内に流通する原料ガスの流速が大きくなれば、境界層の厚さは減少するから、酸化物の成長速度は鈍ることになる。そこで、図11Bに示すように、基板と紫外線ランプ（紫外線光
- 10 源）との間に供給される原料ガスの流速を、紫外線光源に面する側において主表面に面する側よりも高くすると、紫外線ランプ近傍に位置する反応容器の壁部には反応生成物が堆積しにくくなり、ひいては光源からの紫外線が堆積物により遮られて反応効率が低下するといった不具合を回避することができる。具体的には、図11Bに示すように、反応溶液へのガスの流入口及び流出口を、紫外線ランプ側のガス
- 15 流を形成するための第一ガス流入／流出口と、基板側のガス流を形成するための第二ガス流入／流出口とに分離して形成し、第一ガス流入／流出口側のガス流速  $\lambda_1$  が第二ガス流入／流出口側のガス流速  $\lambda_2$  よりも大きくなるように調整する。

- なお、紫外線ランプは光照射面積を大きく取ることができ、ひいては酸化物層形成の反応を均一かつ効率的に進行させる上で有利である。他方、図12に示すよう
- 20 に、紫外線レーザービームを基板上にて二次元的に走査する形で照射することもできる。この方式では、紫外線ランプよりも光収束密度を高くできるので、反応効率を一層高めることができる。図12においては、エキシマレーザー光源あるいは半導体レーザー光源として構成されたレーザー光源を、高速回転駆動されるポリゴンミラーによりX方向に走査する一方、基板を保持するサセプタをYスキャンテーブル
- 25 によりX方向と交差するY方向に駆動することで、基板主表面の全面をレーザービ

ームにより二次元走査できるようにしている。

発光層部の成長が終了した以降の工程は、実施の形態1において図6(b)～図6(d)を用いて説明したものと同様である。

(実施の形態3)

- 5     以下、第三発明の実施の形態について説明する。該第三発明が適用可能な発光素子の要部は、実施の形態1とほぼ同様であるが(図1～図5A、及び図10A、B参照)、本第三発明においては、バッファ層が以下のように形成されることが必須となる。すなわち、ウルツ鉱型結晶構造のc軸が層厚方向に配向されてなり、基板と接する1原子層部分が金属単原子層として形成され、さらに該単原子層に引き続く
- 10    形で残余の酸素原子層と金属原子層とが交互に成長される。その製造工程の一例を以下に説明する。

まず、図13に示すように、サファイア基板10上にMgZnOからなるバッファ層111をエピタキシャル成長する。次いで、n型MgZnO層34(層厚例えば50nm)、MgZnO活性層33(層厚例えば30nm)及びp型MgZnO層

15    32(層厚例えば50nm)をこの順序にてエピタキシャル成長する(32～35は成長順序を逆転させてもよい)。これら各層はMOVPE法にて成長できる。

MOVPE法により、図14A～図14Cに示すように、バッファ層111、n型MgZnO層34、MgZnO活性層33及びp型MgZnO層32を全て同じ原料を用いて同一の反応容器内にて連続的に成長できる。なお、反応容器内の温度

20    は、層形成のための化学反応を促進するため、加熱源(本実施形態では赤外線ランプ)により調整される。各層の主原料と、反応容器への供給形態は実施の形態1あるいは実施の形態2と同じである。

そして、バッファ層111の成長は以下のようにして行なう。本実施形態における反応容器内の温度制御及び各ガス導入のシーケンスを図17に示している。まず、

25    層を成長させる基板10は、結晶主軸がc軸のサファイア(つまりアルミナ単結晶)

基板であり、図 1 5 に示す酸素原子面側の主表面が層成長面として使用される。層成長に先立って、基板 1 0 を酸化性ガス雰囲気下にて十分にアニール処理する。酸化性ガスは、O、CO、N<sub>2</sub>O のいずれかから選択できるが、後述する層成長時の酸素成分源ガスと共用するため、本実施形態では N<sub>2</sub>O を使用している。アニール処理

5 温度は、MOVPE の反応容器内にて行なう場合は、750℃以上（基板の融点よりも低温）にて30分以上の保持時間で行なうことが望ましい。ただし、湿式洗浄等により基板表面の清浄化が十分可能である場合には、アニール処理時間をこれよりも短縮して差し支えない。

上記アニール処理が終了すれば、図 1 7 に示すように、酸化性ガス雰囲気を保持

10 した状態にて基板温度を、欠損等の発生を抑制するために250～350℃（本実施形態では350℃）に設定される第一温度に低下させる。そして、温度が設定値に安定すれば酸化性ガスの供給を止め、窒素ガスで反応容器内を置換して酸化性ガスを十分にパージアウトする。パージ時間は、反応容器の形状や容積によっても異なるが、5秒以上確保することが有効である。

15 次いで、図 1 4 A 及び図 1 6 A に示すように、有機金属ガスMOを反応容器内に供給し、バッファ層 1 1 1 の一部をなす最初の金属原子層をALE法により単原子金属層として形成する。既に説明した通り、ALE法では自己停止機能により金属原子層の成長は1原子層分で飽和し、有機金属ガスMOの供給を継続しても、それ以上の金属原子層の成長は起こらない。

20 その後、有機金属ガスMOの供給を停止し、窒素ガスで反応容器内を置換して有機金属ガスMOを十分にパージアウトした後、図 1 6 C に示すように、酸素成分源ガス（酸化性ガス雰囲気でもある）としてN<sub>2</sub>Oを導入し、ALE法により酸素原子層を1原子層分形成する。これにより、基板 1 0 上にはMgZnO層が1分子層分だけ形成されたことになる。

25 その後、図 1 7 に示すように、酸化性ガス雰囲気を保持したまま、反応容器内の

温度を400～800℃に設定される第二温度（本実施形態では750℃）に昇温し、さらに有機金属ガスを連続的に流すことで、図14B及び図16Dに示すように、バッファ層の残余の部分を通常のMOVPE法により成長させる。その際、層厚が10nm程度までは0.1nm/sec程度の速度で成長を行い、以降は1nm/sec以上の速度で成長を行なうことが良好な平坦度を有するバッファ層111を得ることができる。なお、より結晶性及び平坦性の高いバッファ層を得る観点から、最初の複数分子層をALE法により成長させてもよい。

なお、本実施形態では、バッファ層111はZnO単体酸化物の層として形成しているが、これと接する発光層部側の層の混晶比に合わせて適当な混晶比を持つMgZnO複合酸化物層とすることもできる。また、サファイア基板の最表層のO原子層直下に位置するAl原子層は、図15に示すコランダム型結晶構造特有の事情により、図18Aに示すように該O原子層との距離が相違する2つのAl原子サイトAl-1とAl-2とから成り立っている。この場合、該O原子層上に積層される金属単原子層をZn原子層とした場合、O原子層を介したZn原子とAl原子とのクーロン反発力が両サイトAl-1とAl-2との間で相違する。従って、これが原因となってZn原子層には、両サイトに対応するZn原子間で、O原子層に対する面直交方向の変位に差が生じ、以降の層の積層乱れ等につながる可能性がある。この影響を軽減するには、図18Bあるいは図18Cに示すように、最初の1分子層（ないし複数分子層）を、Znよりもイオン半径の小さいII族原子（例えばMgなど）、あるいはイオン半径の大きいII族原子（例えばCa、Sr、Baなど）を適度な比率で混在させた複合酸化物層として形成することが、最終的に形成される発光層部の結晶性をより高める上で有効である。この場合、図19Aに示すように、このような複合酸化物層（金属カチオン組成をAとする）と、バッファ層111直上に形成されるクラッド層（金属カチオン組成をBとする：図ではn型MgZnO層54）との間に、両カチオン組成A及びBを接続するために、金属カチ



オン組成を層厚方向に傾斜させた組成傾斜層として形成することも上記効果を高める上で有効である。例えば、複合酸化物層とクラッド層との双方が、 $\text{Mg Zn O}$ にて構成される場合、 $\text{Mg}$ イオンの $\text{mol}$ 含有量を $\text{NMg}$ 、 $\text{Zn}$ イオンの $\text{mol}$ 含有量を $\text{NZn}$ として、金属カチオン組成を組成パラメータ  $\nu \equiv \text{NMg} / (\text{NMg} + \text{NZn})$  にて表し、複合酸化物層の  $\nu$  をAにて表し、同じくクラッド層の  $\nu$  をBにて表せば、組成傾斜層は、例えば図19Bのように、 $\nu$  がAとBとの間で層厚方向に連続的に変化する層として形成できる。

バッファ層111の形成が終了すれば、図14Cに示すように、 $\text{n}$ 型 $\text{Mg Zn O}$ 層34、 $\text{Mg Zn O}$ 活性層33及び $\text{p}$ 型 $\text{Mg Zn O}$ 層32をこの順序にてMOVPE法により形成する。この工程は、基本的には実施の形態1及び実施の形態2と同じである。

なお、本実施形態では、発光層部の成長が終了後、図13に示すように活性層33及び $\text{p}$ 型 $\text{Mg Zn O}$ 層32の一部をフォトリソグラフィー等により一部除去して、インジウム・スズ酸化物（ITO）等からなる透明電極125を形成する一方、残余の $\text{p}$ 型 $\text{Mg Zn O}$ 層32上には金属電極122を形成し、その後、基板10とともにダイシングして発光素子1を得るようにしている。この発光素子1は、基板10上に $\text{Mg Zn O}$ からなるバッファ層111が形成され、さらに $\text{Mg Zn O}$ からなる発光層部が形成されたものであることは明らかである。光取出は、主として透明なサファイア基板10側から行なうことになる。

ただし、図6と同様の形態に発光素子を構成することももちろん可能である。この場合、バッファ層111上には図13と逆順、つまり $\text{p}$ 型 $\text{Mg Zn O}$ 層32、 $\text{Mg Zn O}$ 活性層33及び $\text{n}$ 型 $\text{Mg Zn O}$ 層34の順序で層形成することになる。この構成によると、基板10を剥離した側に発光層部をなす $\text{Mg Zn O}$ の金属層が露出する形となるので、より耐候性に優れた素子を得ることができる。

25 (実施の形態4)

図20A及びBは、第四発明の一実施形態を説明するための発光素子要部の積層構造を模式的に示すものである。図20Aに示すように、基板210上に、ZnOバッファ層211、n型MgZnO型酸化物層234、ZnO系半導体活性層233、さらにp型MgZnO型酸化物層232を、エピタキシャル成長法により格子整合形態にて積層させることで、ダブルヘテロ型の発光層部200が形成される。ZnO系半導体活性層（以下、単に活性層とも記する）233は、II族元素をZnとし、VI族元素をOと、SeまたはTeとしたZnO系半導体より構成される。図20Aにおいて、活性層233は単層として構成されるが、図20Bは、活性層233を、ZnO主層236中に、ZnSeもしくはZnTeよりなる副層237が、活性層233の一分子層以下の領域幅で周期的に介挿された多層構造の形態となる。

図20Aに示すように、活性層233を、SeもしくはTeを含むZnO系半導体より構成することで、酸素欠損したサイトに同族であるSeもしくはTeを導入することが可能となり、上述したように活性層233の結晶性を向上させ、そのバンドギャップエネルギーを青色発光に適したものとすることができる。また、図20Bに示すように、ZnO主層236中に、ZnSeもしくはZnTeよりなる副層237を周期的に介挿させた多層構造とすることで、導入されるSeもしくはTeと最近接のZnとの結合性を高めることができる。図20Bでは、副層237の被膜率が1となるように図示されているが、SeもしくはTeが酸素欠損サイトに導入されず不純物として析出するのを抑制するために、被膜率を1より小さくしてもよい。また、副層237の形成層数は、活性層233における目的の発光波長に合わせて適宜調整される。

図20A及びBにおける基板210としては、実施の形態1～3にて用いたものと同様のものを採用できる。また、ZnOバッファ層211の形成は、エピタキシャル成長法によりZnO結晶を積層させてもよいが、ZnS、ZnSeまたはZn

Teのうち一種をエピタキシャル成長法により積層させた後、酸素雰囲気下で熱処理することでZnOバッファ層211とすることも可能である。

n型MgZnO型酸化物層234（以下、単にn型MgZnO層234とも記する）に添加するn型ドーパント、あるいは、p型MgZnO型酸化物層232（以下、単にp型MgZnO層232とも記する）に添加するp型ドーパントは、実施の形態1～3にて用いたものと同様のものを採用できる。

図20Aに示す各層のエピタキシャル成長は、MOVPE法もしくはMBE法にて成長させることができる。なお、本明細書においてMBEは、金属元素成分源と非金属元素成分源との両方を固体とする狭義のMBEに加え、金属元素成分源を有機金属とし非金属元素成分源を固体とするMOMBE（Metal Organic Molecular Beam Epitaxy）、金属元素成分源を固体とし非金属元素成分源を気体とするガスソースMBE、金属元素成分源を有機金属とし非金属元素成分源を気体とする化学ビームエピタキシ（CBE（Chemical Beam Epitaxy））を概念として含む。

図20Bに示すZnO主層236は、上記と同様のエピタキシャル成長法にて形成することができる。一方、活性層233の一分子層以下の領域幅に調整する必要があるZnSeもしくはZnTeよりなる副層237は、ALE（Atomic Layer Epitaxy）法により、副層237の主原料となるZn源ガスと、SもしくはSe源ガスを交互に供給することで、形成することができる。また、供給源ガスの流量を調整することで、副層237の被膜率を1より小さくすることができる。

各層の主原料としては、Se及びTe源以外は、実施の形態1～3のMOVPE工程において用いたものと同じものが使用でき、基本的な工程も実施の形態1～3と同様である。また、Se源ガスとしては $H_2Se$ を、また、Te源ガスとしては $H_2Te$ を使用できる。

以上のようにして発光層部200の成長が終了すれば、基板210側をラッピング、そしてエッチングした後、図21の模式図に示すように、Inよりなるp型電

極 2 2 3、Au よりなる n 型電極 2 2 4 を形成するとともに、ダイシング工程を経て、各々電極に Al 配線を施すことにより ZnO 系半導体発光素子を得ることができる。光取出しは、主として p 型 Mg Zn O 層 2 3 2 側から行なうことになる。図 2 1 では、p 型電極 2 2 3 の形成領域からは光取出しができないため、図 2 2 に示すように活性層 2 3 3 及び p 型 Mg Zn O 層 2 3 2 の一部をフォトリソグラフィー等により一部除去して、インジウム・スズ酸化物 (ITO) 等からなる透明電極 2 2 5 を形成する一方、残余の p 型 Mg Zn O 層 2 3 2 上には金属電極 2 2 2 を形成し、その後、サファイア基板 2 2 1 とともにダイシングすれば ZnO 系半導体発光素子が得られる。この場合、光取出しは、主として透明なサファイア基板 2 2 1 側から行なうことになる。

## 請 求 の 範 囲

1. 発光層部がp型 $Mg_xZn_{1-x}O$ （ただし、 $0 \leq x \leq 1$ ）層を有する発光素子の製造方法において、
- 5 反応容器内に、有機金属ガス、酸素成分源ガス及びp型ドーパントガスを供給することにより、有機金属気相成長法により前記p型 $Mg_xZn_{1-x}O$ 層を成長させるとともに、該p型 $Mg_xZn_{1-x}O$ 層の成長途中及び／又は成長完了後に、当該成長途中及び／又は成長完了後の $Mg_xZn_{1-x}O$ 層を酸素含有雰囲気中にて熱処理することを特徴とする発光素子の製造方法。
- 10 2. n型クラッド層、活性層、及びp型 $Mg_xZn_{1-x}O$ （ただし、 $0 \leq x \leq 1$ ）層からなるp型クラッド層がこの順序にて積層された構造の発光層部を有する発光素子の製造方法であって、
  - 前記n型クラッド層を成長するn型クラッド層成長工程と、
  - 前記活性層を成長する活性層成長工程と、
- 15 反応容器内に、有機金属ガス、酸素成分源ガス及びp型ドーパントガスを供給することにより、有機金属気相成長法により前記p型クラッド層を成長させるとともに、該p型クラッド層の成長途中及び／又は成長完了後に、当該成長途中及び／又は成長完了後の層を酸素含有雰囲気中にて熱処理する工程を含むp型クラッド層成長工程と、
- 20 を有することを特徴とする発光素子の製造方法。
3. n型クラッド層がn型 $Mg_zZn_{1-z}O$ 層（ただし、 $0 \leq z \leq 1$ ）からなり、活性層が $Mg_yZn_{1-y}O$ 層（ただし、 $0 \leq y < 1$ 、 $x > y$ ）からなり、
  - 前記n型クラッド層成長工程において前記n型クラッド層は、反応容器内に、有機金属ガス及び酸素成分源ガスを供給することにより成長されるものであり、
- 25 前記活性層成長工程は、反応容器内に、有機金属ガス及び酸素成分源ガスを供給

することにより、有機金属気相成長法により前記活性層を基板上に成長するものであって、該活性層の成長途中及び／又は成長完了後に、当該成長途中及び／又は成長完了後の層を酸素含有雰囲気中にて熱処理する工程を含むものであることを特徴とする請求の範囲第2項記載の発光素子の製造方法。

- 5 4. 前記熱処理を前記有機金属ガスの供給を停止した状態にて行なうことを特徴とする請求の範囲第1項ないし第3項のいずれか1項に記載の発光素子の製造方法。
5. 前記熱処理時の前記酸素含有雰囲気を、前記酸素成分源ガスの前記反応容器への導入により形成することを特徴とする請求の範囲第1項ないし第4項のいずれか1項に記載の発光素子の製造方法。
- 10 6. 前記熱処理の対象となる層の成長を、前記酸素成分源ガスの供給を連続的に継続しつつ、前記有機金属ガスの供給を断続的に停止させることにより行い、当該有機金属ガスの供給停止期間を前記熱処理の実施期間となすことを特徴とする請求の範囲第5項記載の発光素子の製造方法。
7. 前記酸素成分源ガスを酸化性化合物ガスの形で供給することを特徴とする請求の範囲第1項ないし第6項のいずれか1項に記載の発光素子の製造方法。
- 15 8. 基板を配置した反応容器内に原料ガスを導入し、該原料ガスの化学反応により生ずる半導体材料を前記基板の主表面上に堆積させることにより、発光層部をなす半導体層を気相成長させる工程を有し、該半導体層を気相成長する際に、前記反応容器内に導入された原料ガスに紫外線を照射することを特徴とする発光素子の製造方法。
- 20 9. 前記基板の前記主表面に対向して紫外線光源を配置し、該紫外線光源により前記主表面に向けて紫外線を照射しつつ、該基板と紫外線光源との間に前記原料ガスを供給することを特徴とする請求の範囲第8項記載の発光素子の製造方法。
10. 前記反応容器の壁部のうち前記主表面に臨む部位を少なくとも透光性壁部
- 25 として構成し、前記紫外線光源を前記反応容器の外に配置するとともに、該紫外線

光源からの紫外線を、前記透光性壁部を介して前記主表面に向けて照射することを特徴とする請求の範囲第9項記載の発光素子の製造方法。

11. 前記基板と前記紫外線光源との間に供給される前記原料ガスの流速を、前記紫外線光源に面する側において前記主表面に面する側よりも高くすることを特徴とする請求の範囲第10項に記載の発光素子の製造方法。

12. 前記気相成長を有機金属気相成長法にて行なうことを特徴とする請求の範囲第8項ないし第11項のいずれか1項に記載の発光素子の製造方法。

13. 前記有機金属気相成長法において、原料ガスとして有機金属ガスと酸素成分源ガスとを使用し、それら有機金属ガスと酸素成分源ガスとの化学反応により金属酸化物からなる半導体層を気相成長させることを特徴とする請求の範囲第12項に記載の発光素子の製造方法。

14. 前記半導体層が $Mg_xZn_{1-x}O$ （ただし、 $0 \leq x \leq 1$ ）層であることを特徴とする請求の範囲第13項記載の発光素子の製造方法。

15. 発光層部が $Mg_aZn_{1-a}O$ （ただし、 $0 \leq a \leq 1$ ）型酸化物からなる発光素子の製造方法において、前記発光層部との接触側が少なくとも $Mg_aZn_{1-a}O$ 型酸化物層とされたバッファ層を基板上に成長し、該バッファ層上に前記発光層部を成長させるようにし、

前記 $Mg_aZn_{1-a}O$ 型酸化物は、c軸方向に交互に積層される金属原子層と酸素原子層とからなるウルツ鉱型結晶構造を有するものであり、前記バッファ層を、前記ウルツ鉱型結晶構造のc軸を層厚方向に配向させたものとして成長するとともに、該バッファ層を成長する際に、原子層エピタキシ法を用いて前記基板上に前記金属原子層を金属単原子層として形成した後、残余の酸素原子層と金属原子層とを成長させることを特徴とする発光素子の製造方法。

16. 前記原子層エピタキシ法を、前記基板を配置した反応容器内に有機金属ガス及び酸素成分源ガスを供給する有機金属気相成長法の形で実施する請求の範囲第

1 5 項記載の発光素子の製造方法。

1 7. 前記基板は、酸素原子が六方晶系原子配列をなすとともに、該六方晶系原子配列のC面を主表面とする酸化物単結晶基板であり、

前記バッファ層の全体を、前記ウルツ鉱型結晶構造のc軸を層厚方向に配向させる形で、前記酸化物単結晶基板の前記主表面に形成することを特徴とする請求の範囲第15項又は第16項に記載の発光素子の製造方法。

1 8. 前記酸化物単結晶基板はコランダム型構造を有する酸化物からなるものであり、その酸素面となる主表面上に、前記バッファ層を形成することを特徴とする請求の範囲第17項記載の発光素子の製造方法。

10 1 9. 前記酸化物単結晶基板はサファイア基板であることを特徴とする請求の範囲第17項又は第18項に記載の発光素子の製造方法。

2 0. 基板上に、 $Mg_aZn_{1-a}O$ （ただし、 $0 \leq a \leq 1$ ）型酸化物からなる発光層部が形成された発光素子であって、前記基板と前記発光層部との間に、前記発光層部との接触側が少なくとも $Mg_aZn_{1-a}O$ 型酸化物層とされたバッファ層を配置  
15 するとともに、

前記 $Mg_aZn_{1-a}O$ 型酸化物は、c軸方向に交互に積層される金属原子層と酸素原子層とからなるウルツ鉱型結晶構造を有し、

前記バッファ層は、前記ウルツ鉱型結晶構造のc軸が層厚方向に配向されてなり、前記基板と接する1原子層部分が金属単原子層として形成され、さらに該単原子層  
20 に引き続く形で残余の酸素原子層と金属原子層とが交互に成長されたものであることを特徴とする発光素子。

2 1. 発光層部がダブルヘテロ構造を有するとともに、活性層およびクラッド層よりなる前記ダブルヘテロ構造において、前記活性層は、II族元素をZnとし、VI族元素をOと、SeまたはTeとしたII-VI族化合物半導体より形成され、  
25 他方、前記クラッド層は、 $Mg_xZn_{1-x}O$ （ただし、 $0 \leq x \leq 1$ ）型酸化物より形



成されてなることを特徴とする発光素子。

22. 前記活性層は、ZnOより形成される主層中に、ZnSeもしくはZnTeより形成される副層が、層厚方向に分散して介挿されてなる多層構造とされることを特徴とする請求の範囲第21項記載の発光素子。

5 23. 前記副層は、前記活性層の一分子層以下の領域幅であることを特徴とする請求の範囲第22項記載の発光素子。

24. 前記クラッド層は、ZnOより形成されてなることを特徴とする請求の範囲第21項ないし第23項のいずれか1項に記載の発光素子。

1/20

図 1

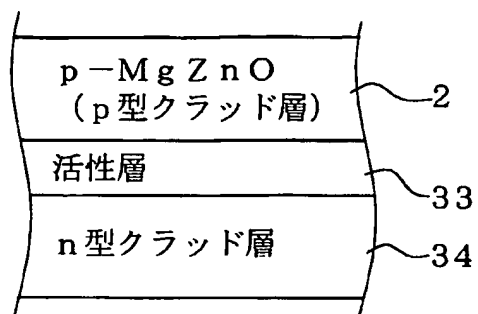


図 2

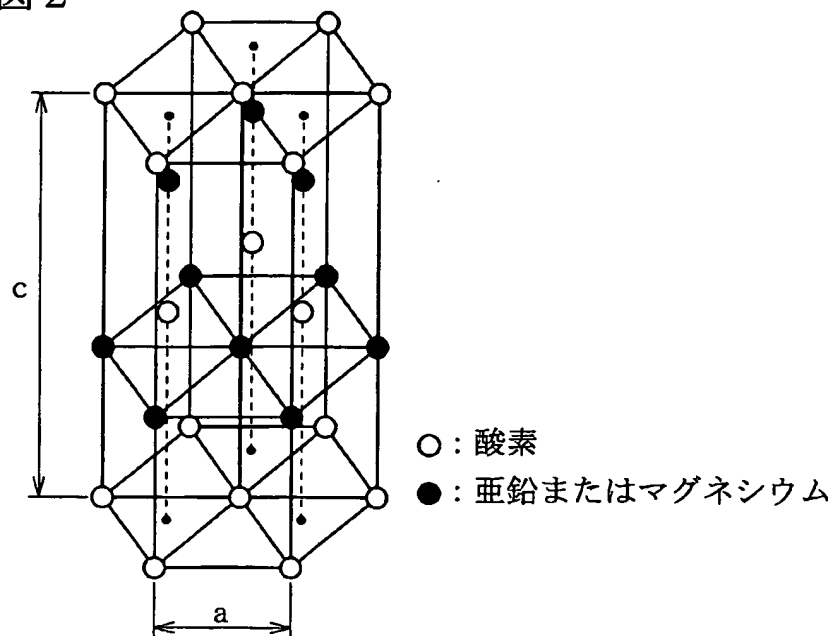
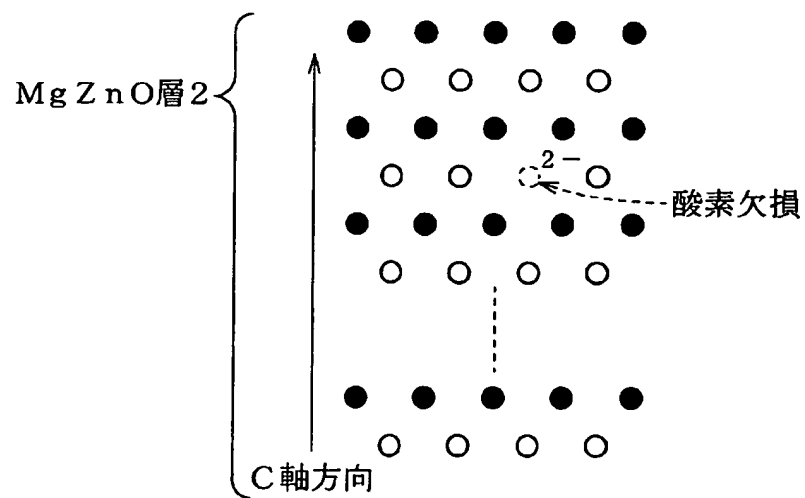
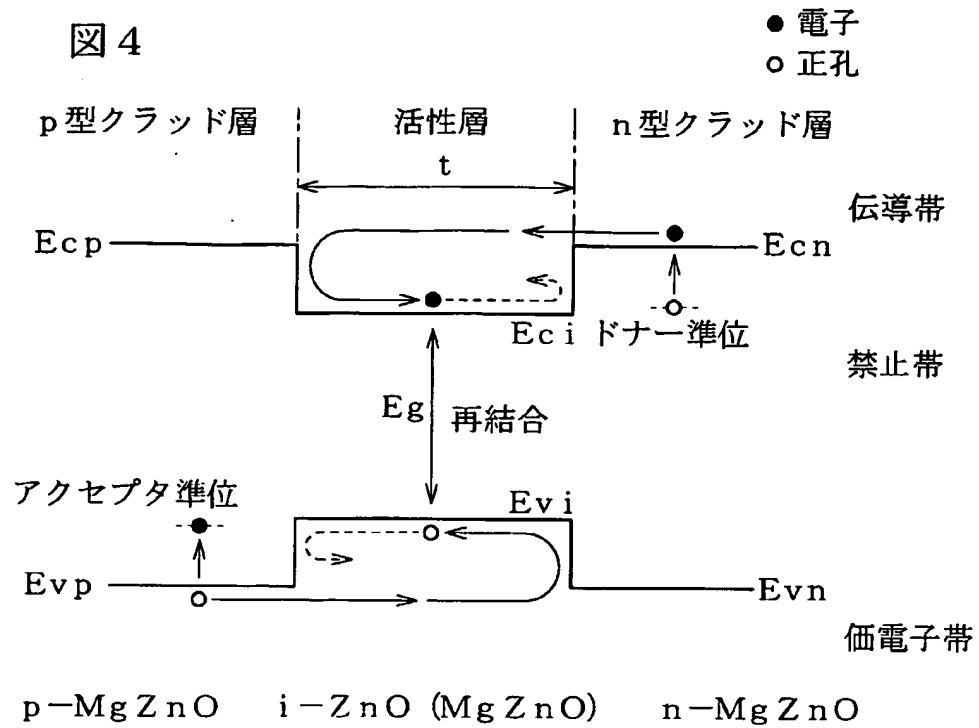


図 3



3/20



4/20

図 5 A

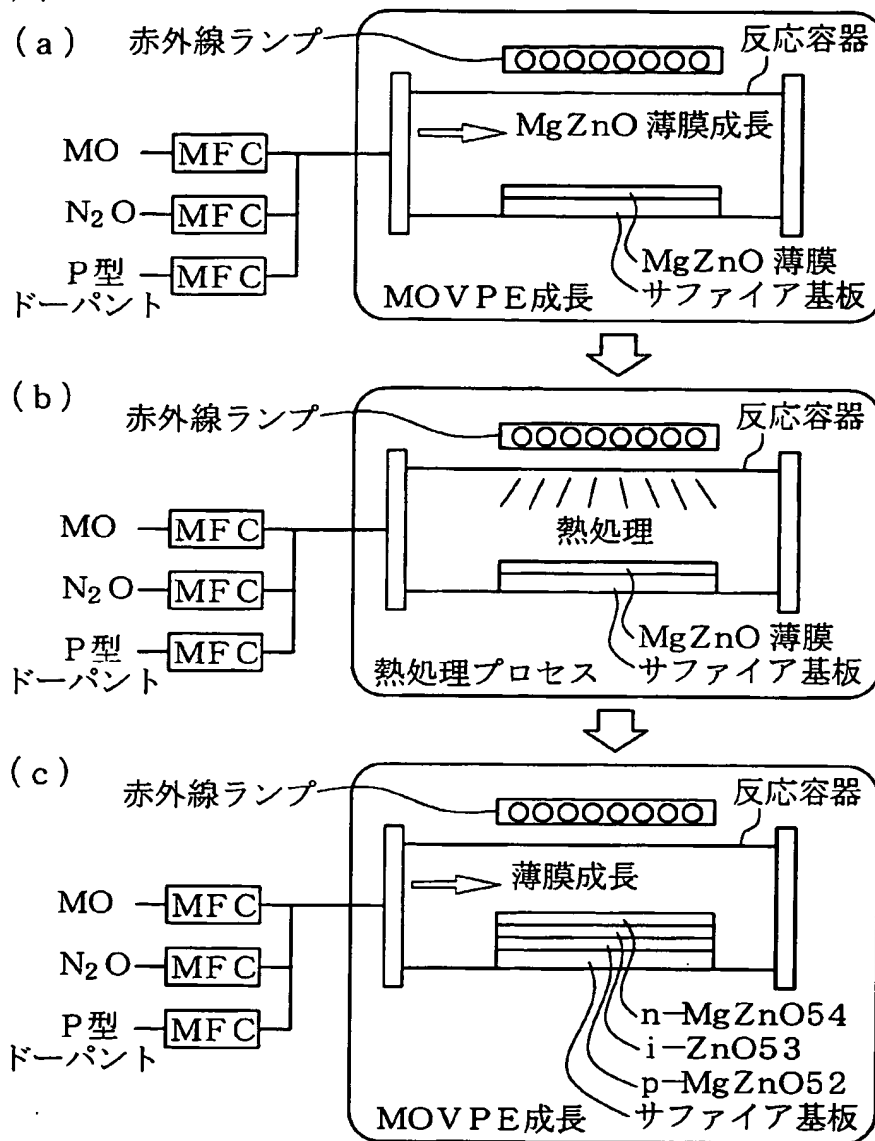


図 5 B

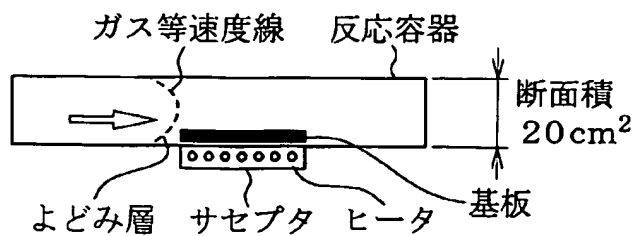
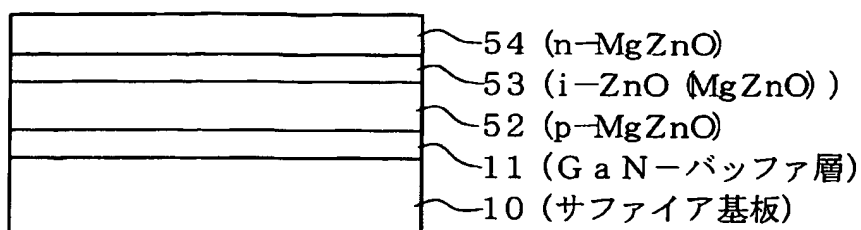
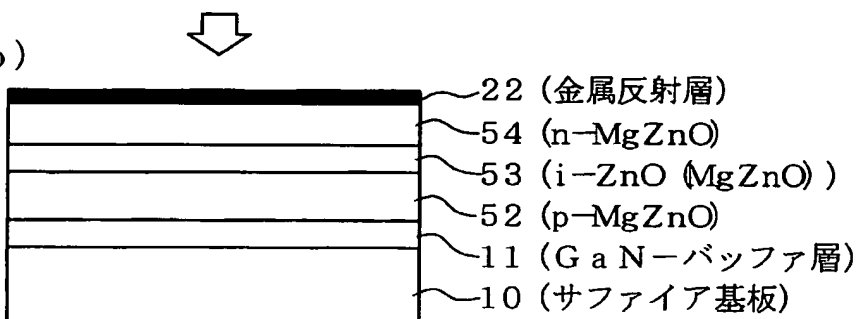


図 6

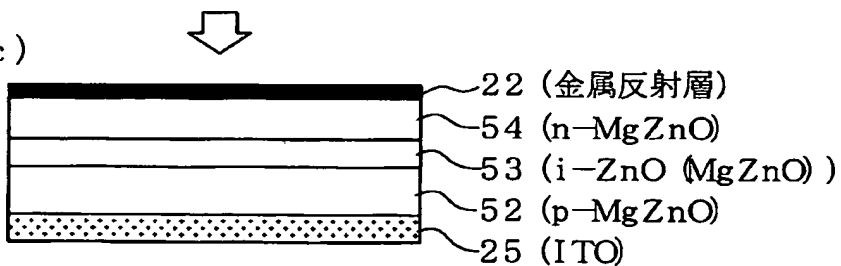
(a)



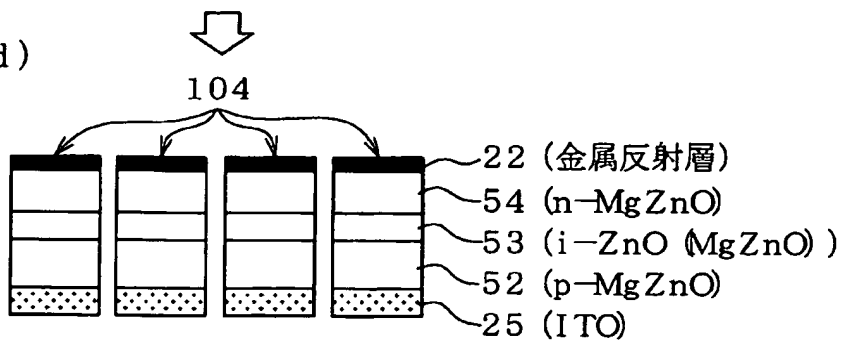
(b)



(c)



(d)



6/20

図 7 A

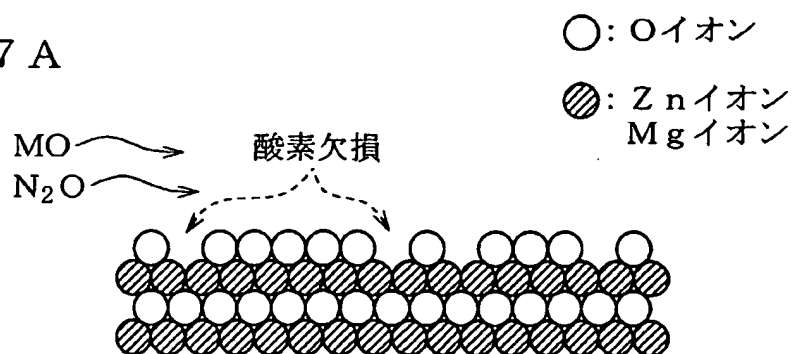


図 7 B

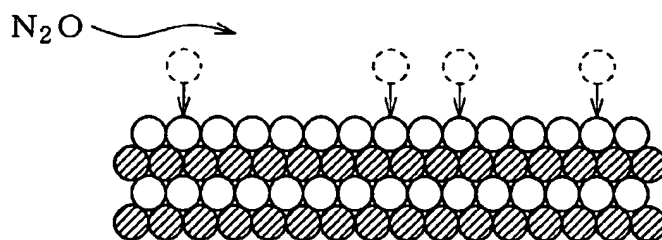
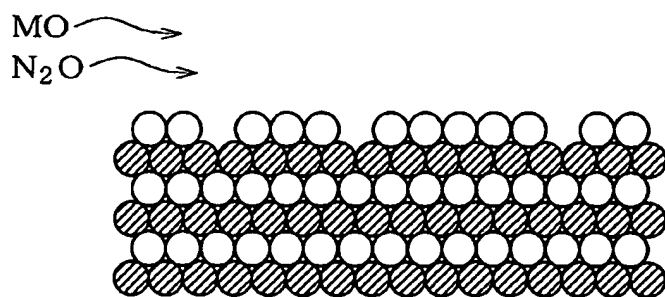
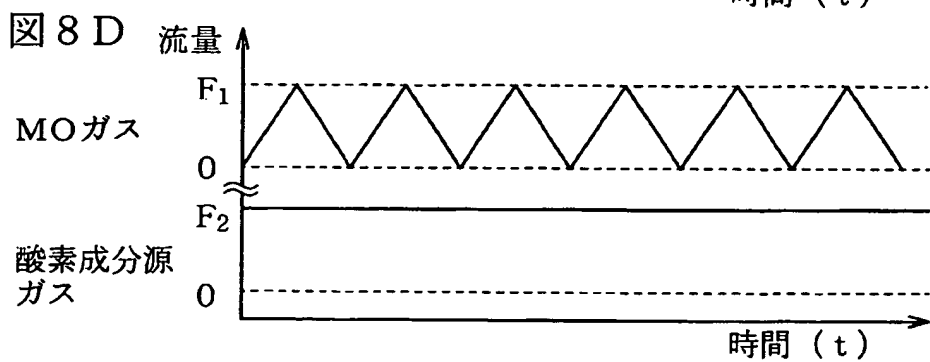
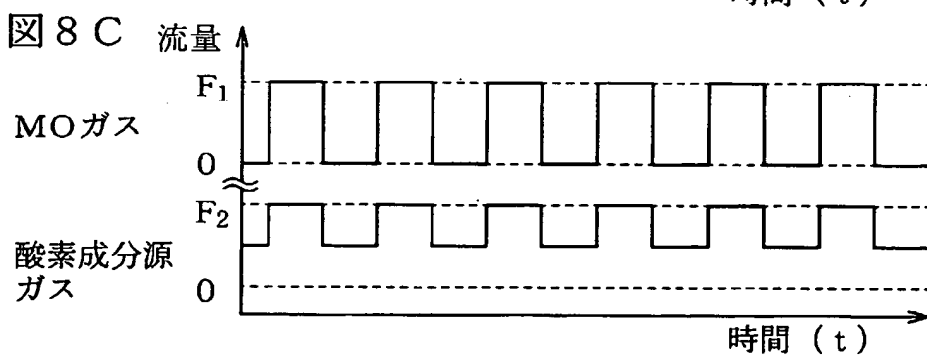
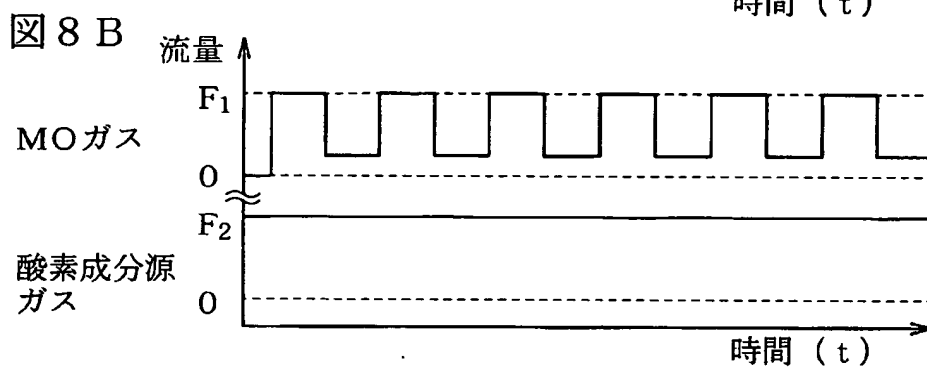
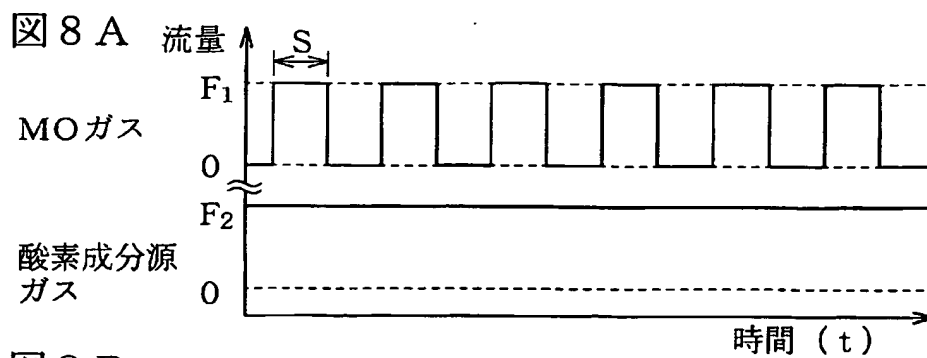


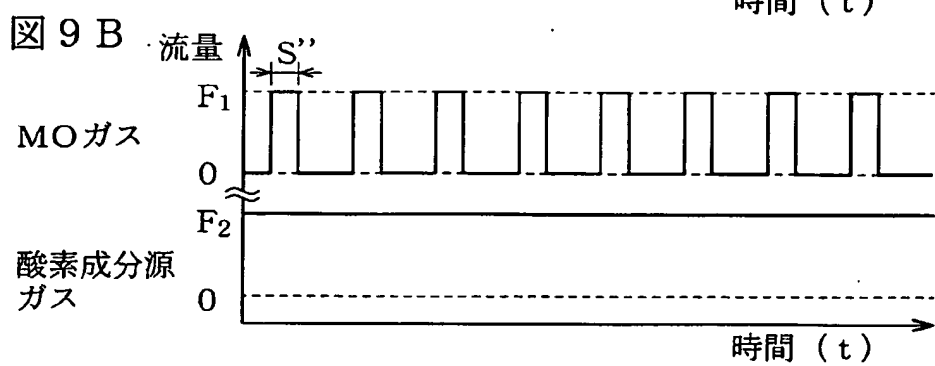
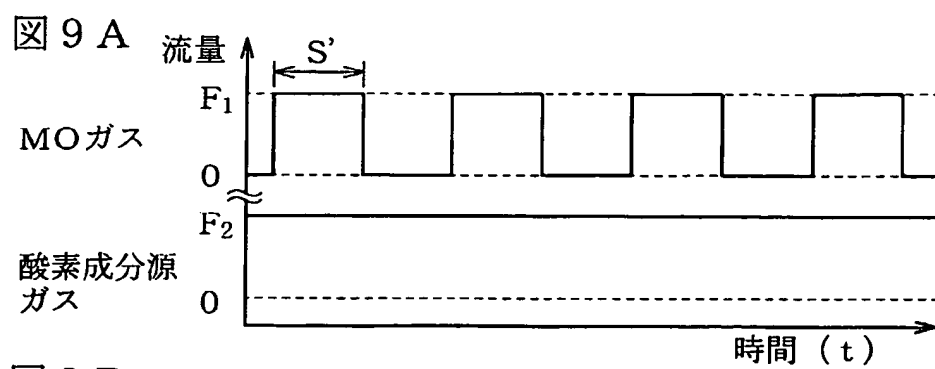
図 7 C



7/20







9/20

図 10 A

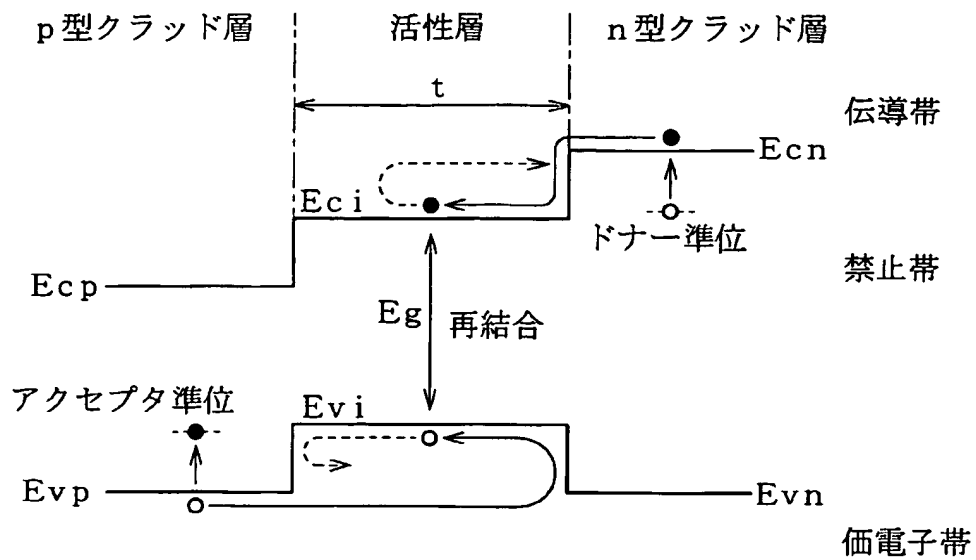
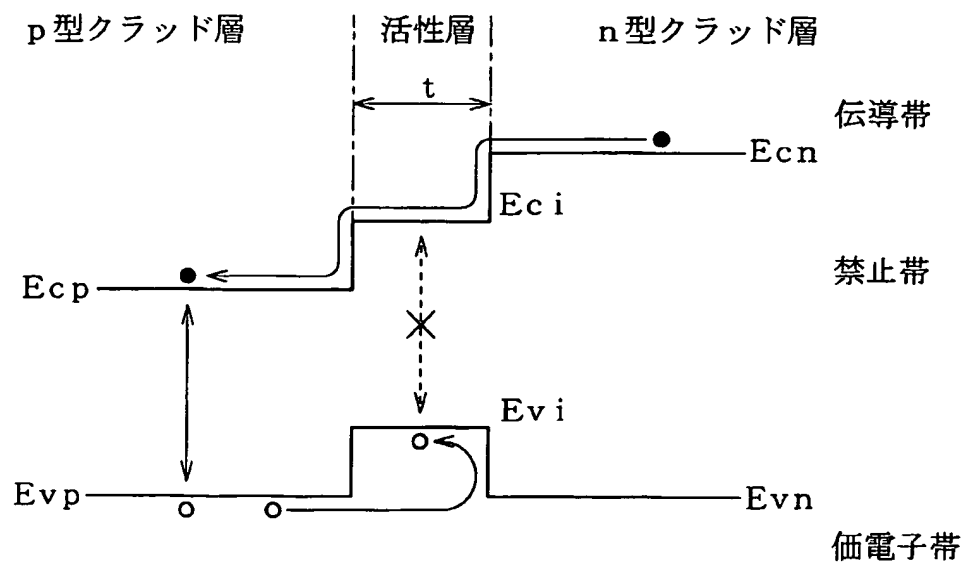


図 10 B



10/20

図 1 1 A

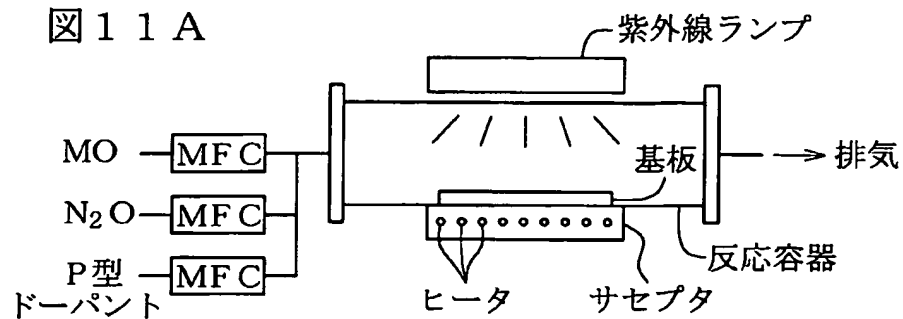


図 1 1 B

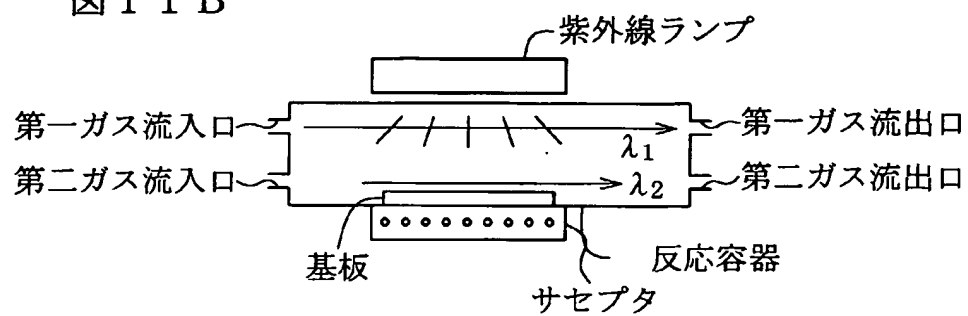
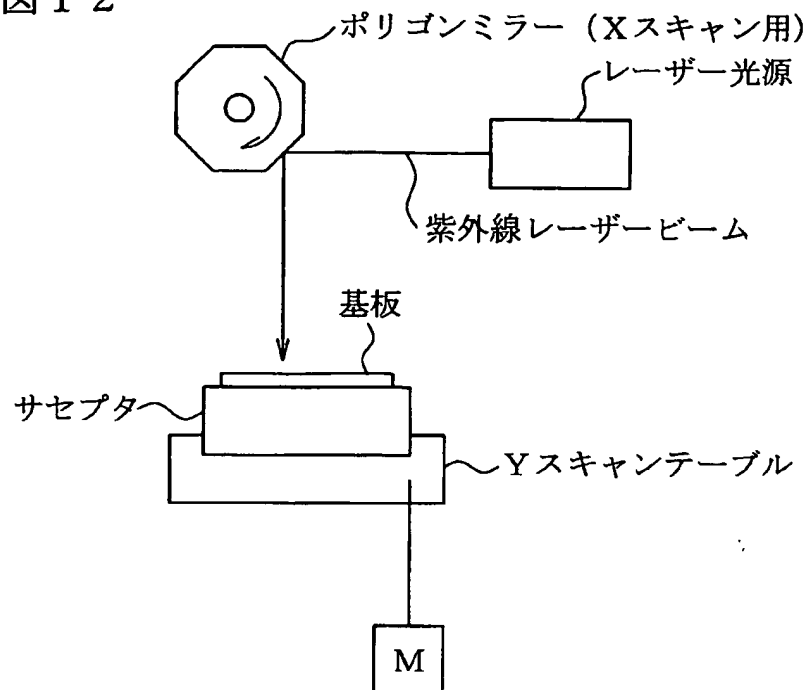


図 1 2



12/20

図 1 3

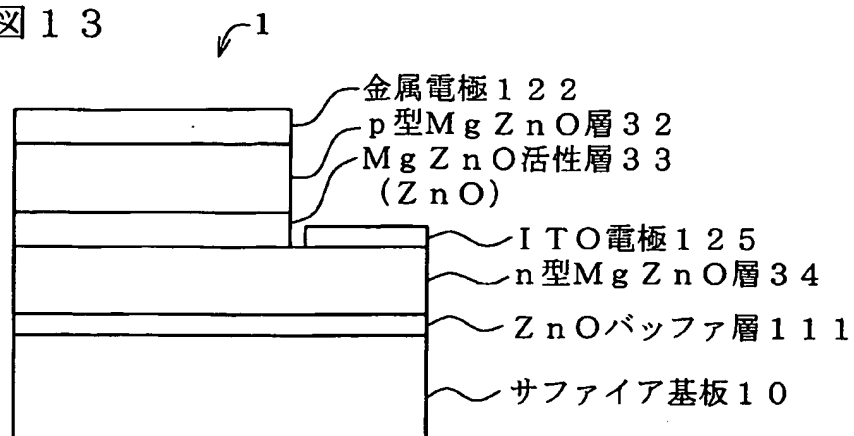


図 1 4 A

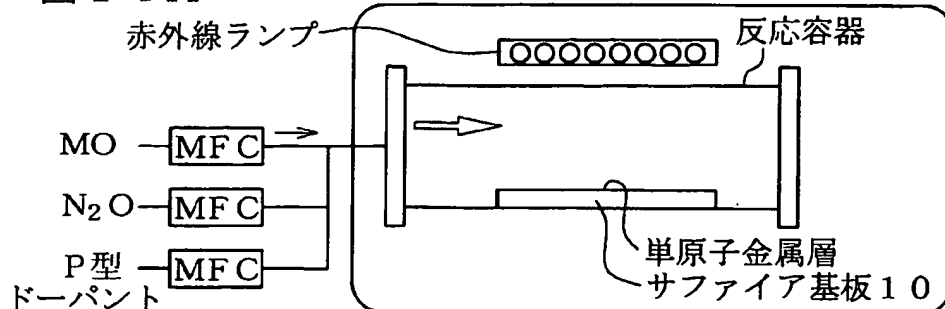


図 1 4 B

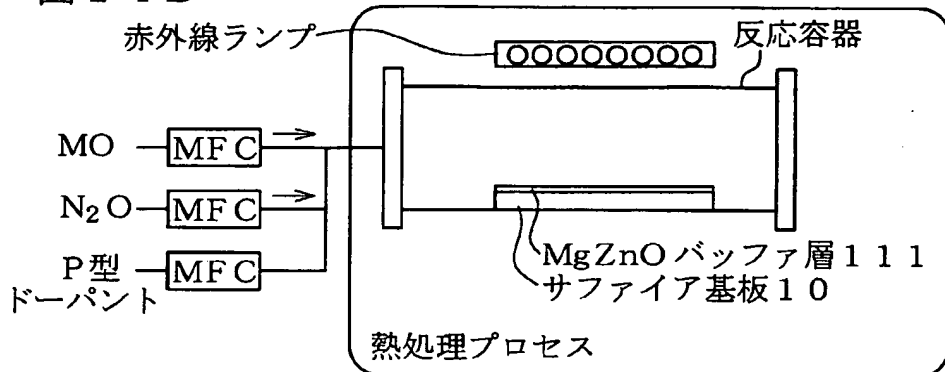


図 1 4 C

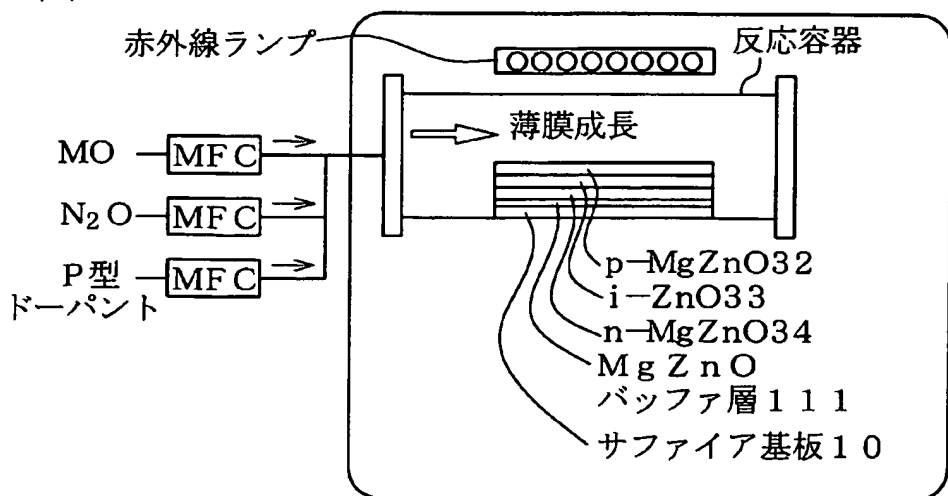


図 15

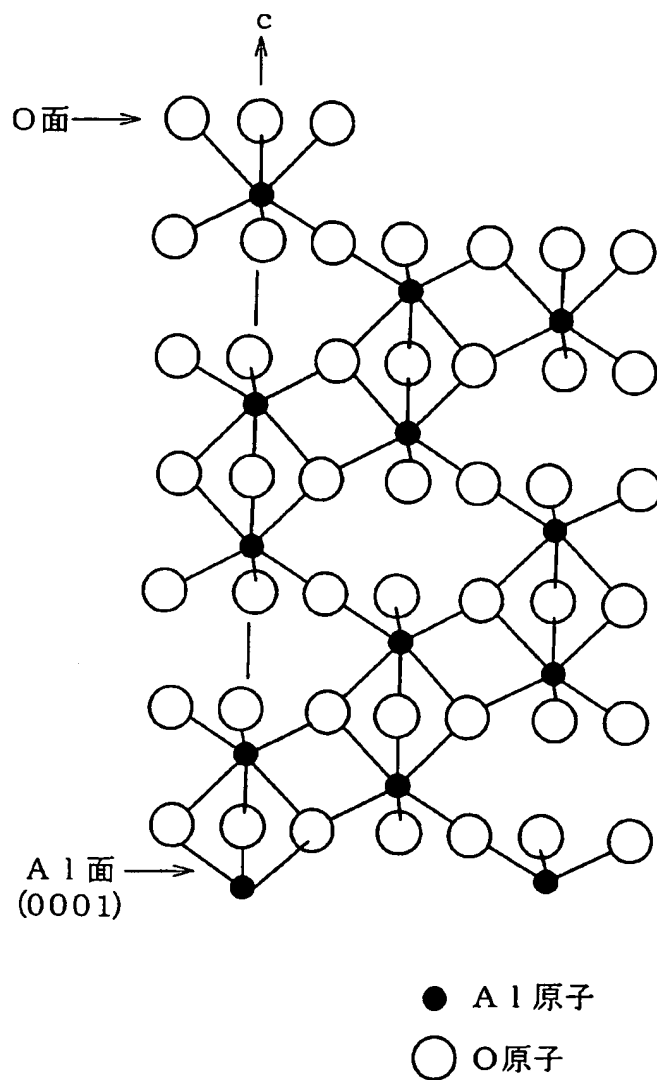


図 1 6 A

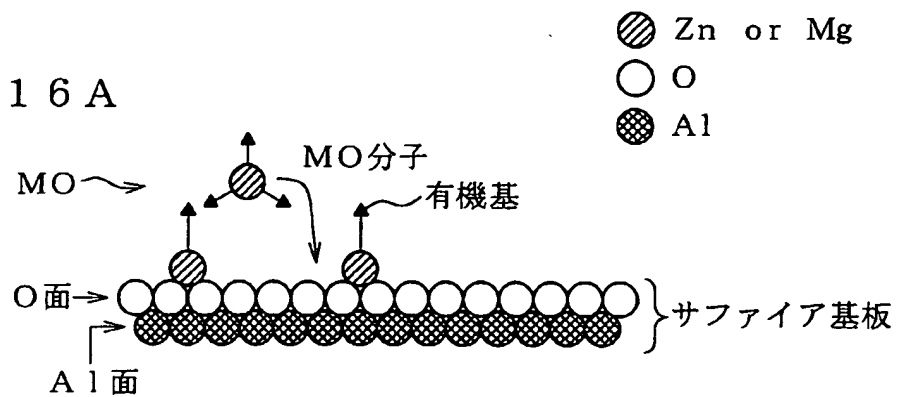


図 1 6 B

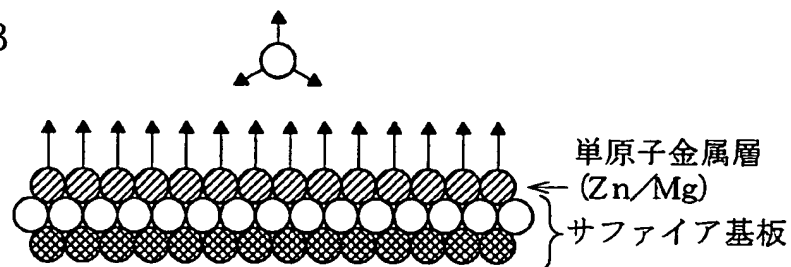


図 1 6 C

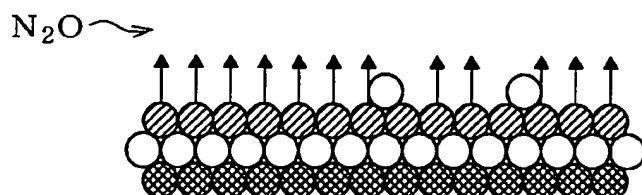


図 1 6 D

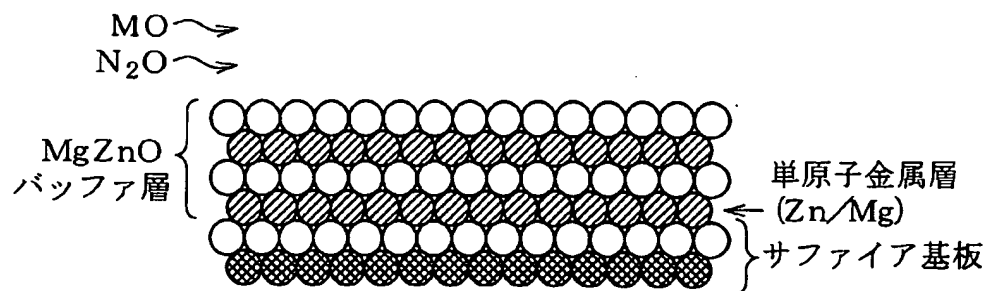




図 1 7

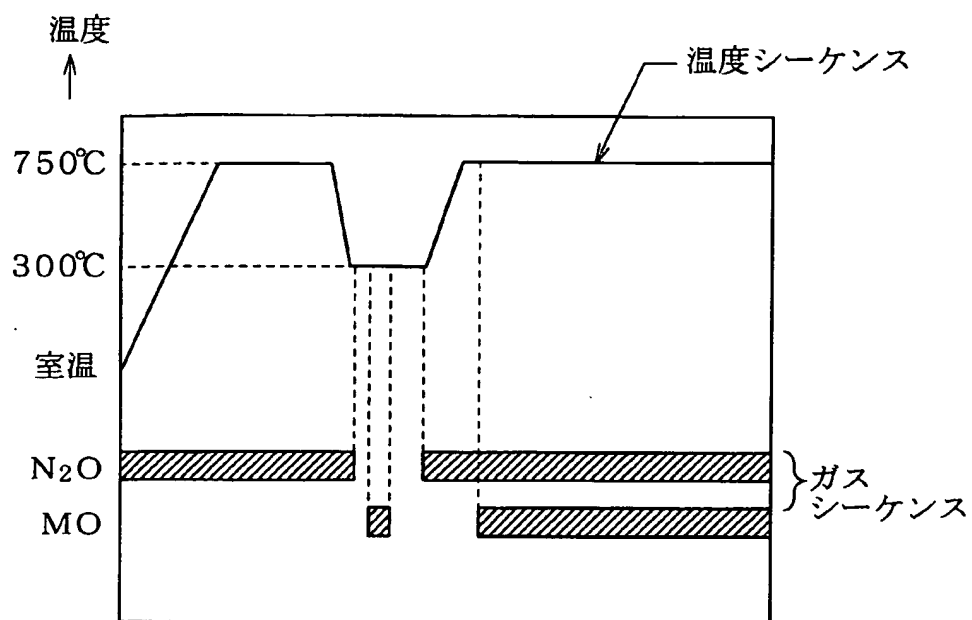


図 18 A

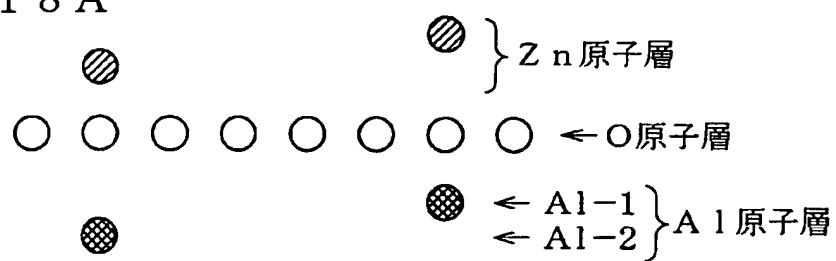


図 18 B

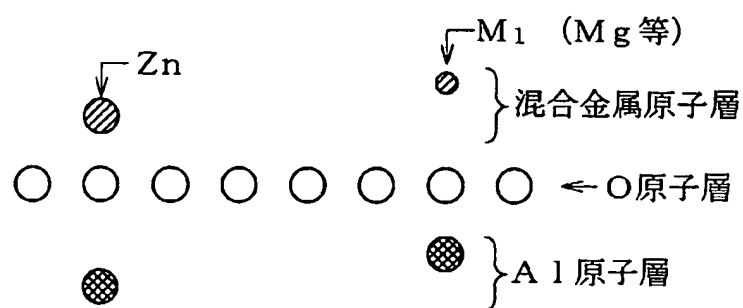


図 18 C

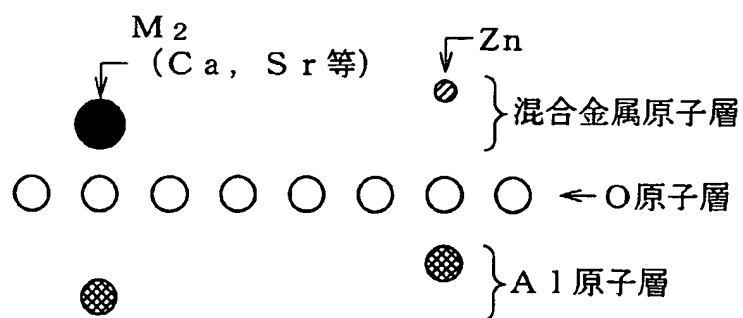


図 1 9 A

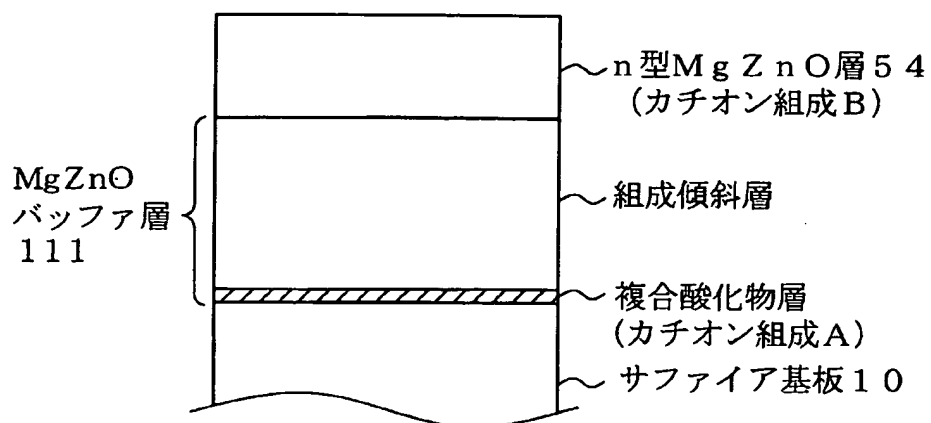


図 1 9 B

$$\frac{N_{Mg}}{N_{Mg} + N_{Zn}} = v$$

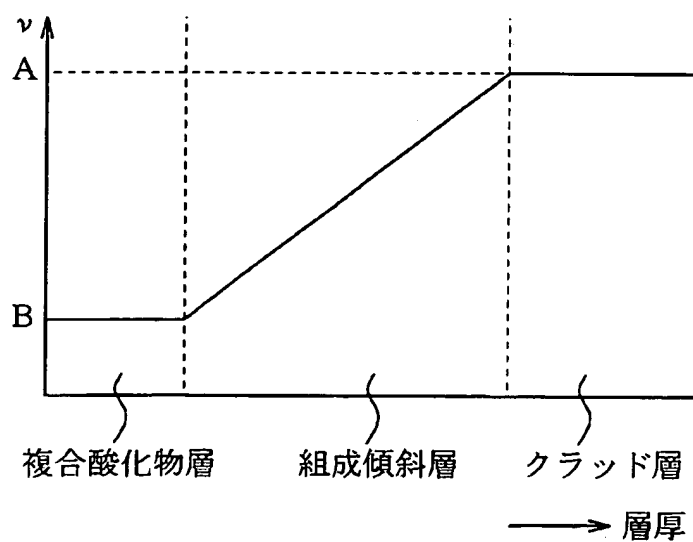


図 2 0 A

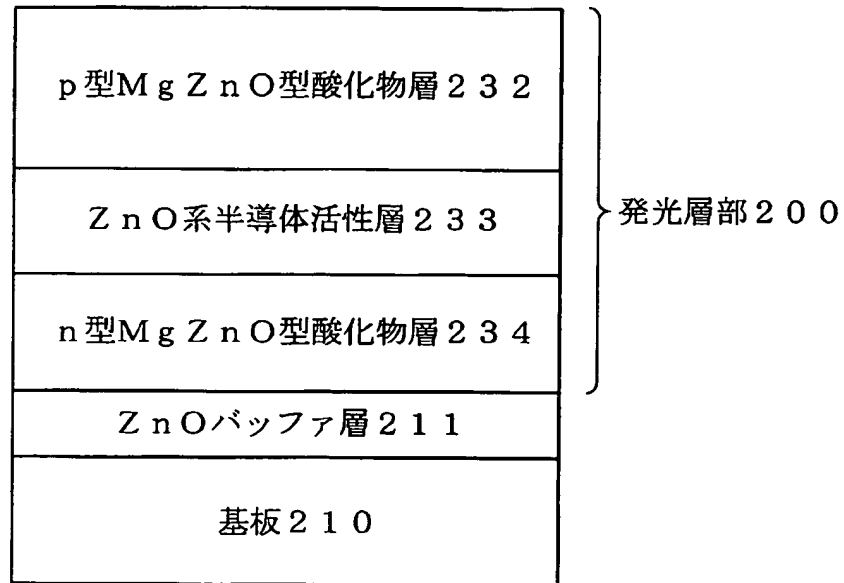
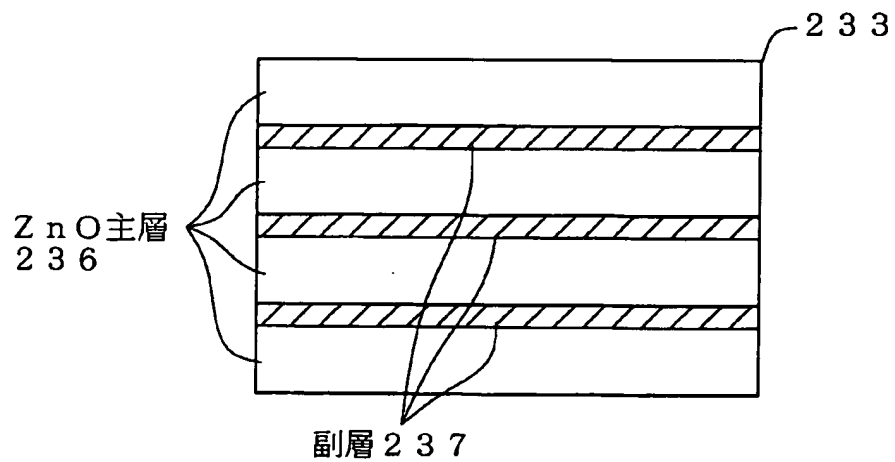


図 2 0 B



20/20

図 2 1

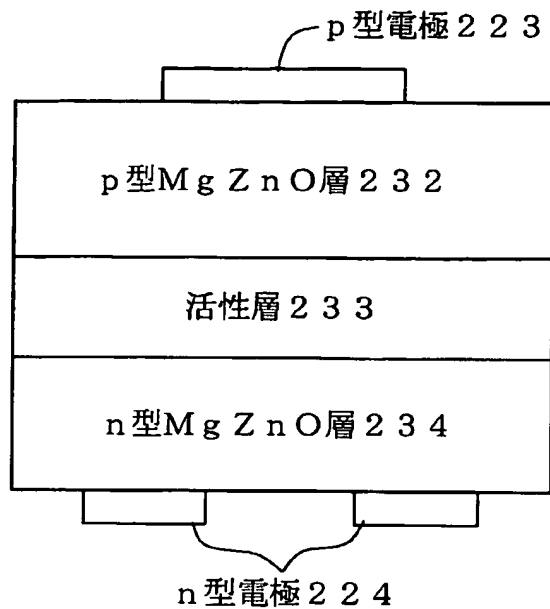
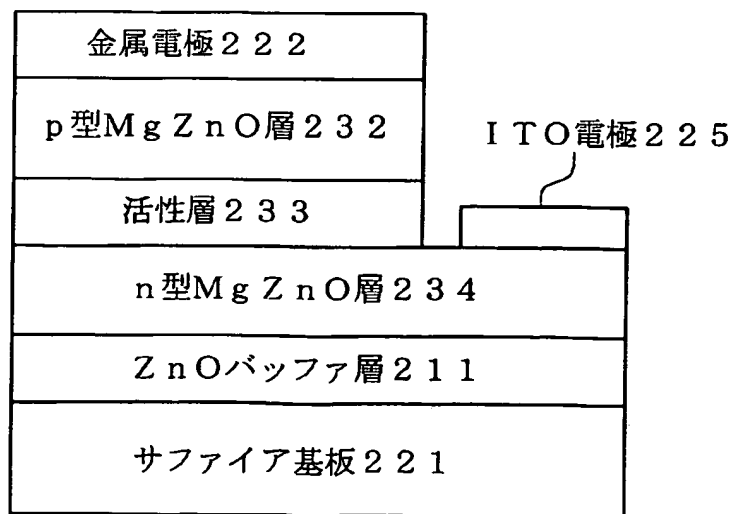


図 2 2



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04127

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01L33/00, H01L21/365, C23C16/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01L33/00, H01L21/34-21/365, C23C16/00-16/56

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1965-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00/16411 A1 (Rohm Co., Ltd.), 23 March, 2000 (23.03.00), & EP 1115163 A1 (11 July, 2001) Full text; all drawings	1-7, 14-24
A	JP 2001-68707 A (President of Osaka University), 16 March, 2001 (16.03.01), (Family: none) Par. Nos. [0007] to [0018]	1-14
Y A	EP 863555 A2 (Japan Science and Technology Corp.), 09 September, 1998 (09.09.98), Full text; all drawings & JP 10-270749 A & US 6057561 A1	8-10 11-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search 26 July, 2002 (26.07.02)	Date of mailing of the international search report 13 August, 2002 (13.08.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04127

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 4207783 A1 (Yoshida Kogyo Kabushiki Kaisha), 17 September, 1992 (17.09.92), & JP 4-280975 A & DE 4207783 C Full text; all drawings & US 5545443 A1	8-10
A	JP 4-37117 A (Fujitsu Ltd.), 07 February, 1992 (07.02.92), (Family: none) Fig. 4	11
A	JP 1-282199 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 14 November, 1989 (14.11.89), (Family: none) Full text; all drawings	15-20

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04127

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The special technical feature of claims 8-14 involves a method of producing a light emitting element comprising the step of irradiating with a ultraviolet ray a material gas introduced into a reaction vessel when a luminous layer-formed semiconductor layer is vapor-grown. The special technical feature of claims 1-7 involves a method of producing a light emitting element comprising the step of heat treating a MgZnO layer in an oxygen-containing atmosphere during the growth and/or after the growth completion. Th special technical matter of claims 15-20 involves a light emitting element having a specific buffer layer structure, and a production method therefor.  
(continued to extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
  
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
  
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04127

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

The special technical feature of claims 21-24 involves a light emitting element having an active layer having specific material/structure and a clad layer.

Accordingly, claims 1-7 and claims 8-14, claims 15-20 and claims 21-24 are not considered to be so linked as to form a single general inventive concept, because there is no technical relationship between those inventions involving one or more of the same or corresponding technical features.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl <sup>7</sup> H01L33/00, H01L21/365, C23C16/30			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl <sup>7</sup> H01L33/00, H01L21/34 - 21/365 C23C16/00 - 16/56			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
日本国実用新案公報 1965-1996 日本国公開実用新案公報 1971-2002 日本国実用新案登録公報 1996-2002 日本国登録実用新案公報 1994-2002			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
A	WO 00/16411 A1 (ローム株式会社) 2000. 03. 23 & EP 1115163 A1 (11. 07. 01) 全文全図	1-7, 14-24	
A	JP 2001-68707 A (大阪大学長) 2001. 03. 16 (ファミリーなし) 段落0007-0018	1-14	
Y A	EP 863555 A2 (Japan Science and Technology Corporation) 1998. 09. 09 全文全図 & JP 10-270749 A & US 6057561 A1	8-10 11-14	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献	
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」 同一パテントファミリー文献	
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
国際調査を完了した日 26. 07. 02		国際調査報告の発送日 13.08.02	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 近藤 幸浩 印	2K 8422
		電話番号 03-3581-1101 月送 内線 3253	

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	DE 4207783 A1 (Yoshida Kogyo K.K.) 1992. 09. 17 & JP 4-280975 A & DE 4207783 C 全文全図 & US 5545443 A1	8-10
A	JP 4-37117 A (富士通株式会社) 1992. 02. 07 (ファミリーなし) 第4図	11
A	JP 1-282199 A (松下電器産業株式会社) 1989. 11. 14 (ファミリーなし) 全文全図	15-20

## 第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲8-14の特別な技術的特徴は、発光層部をなす半導体層を気相成長する際に、反応容器内に導入された原料ガスに紫外線を照射する発光素子の製造方法である。請求の範囲1-7の特別な技術的特徴は、成長途中及び／又は成長完了後のMgZnO層を酸素含有雰囲気中にて熱処理する発光素子の製造方法である。請求の範囲15-20の特別な技術的事項は特定のバッファ層構造を有する発光素子及びその製造方法である。請求の範囲21-24の特別な技術的特徴は、特定の材料・構造を有する活性層及びクラッド層を持つ発光素子である。従って、請求の範囲1-7に対して請求の範囲8-14、請求の範囲15-20、及び請求の範囲21-24は、一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係にないから、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。  
☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

## 第Ⅲ欄 要約 (第1ページの5の続き)

有機金属気相成長法により p 型  $Mg_{1-x}Zn_xO$  を成長させるにあたり、成長途中／又は成長完了後に当該 p 型  $Mg_{1-x}Zn_xO$  層を酸素雰囲気中で熱処理する。

また、半導体層を気相成長する際に被成長基板表面と原料ガスとに紫外線を照射する。

また、c 軸を層厚方向に配向した  $Mg_{1-x}Zn_xO$  バッファ層を原子層エピタキシ法により形成するにあたり、まず金属単原子層から成長を開始する。

また、 $ZnO$  系半導体活性層を、 $Se$  または  $Te$  を含む  $ZnO$  を主体とした半導体材料により形成する。

これらの技術を用いて発光素子を形成する。